Elektrische Transporteigenschaften und magnetische Suszeptibilität flüssiger Cäsium-Legierungen mit kontinuierlichem Metall - Nichtmetall - Übergang

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

GÜNTHER STEINLEITNER

aus Immenstadt/Allgäu

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Elektrische Transporteigenschaften und magnetische Suszeptibilität flüssiger Cäsium-Legierungen mit kontinuierlichem Metall - Nichtmetall - Übergang

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

GÜNTHER STEINLEITNER

aus Immenstadt/Allgäu

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Physikalische Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 29.6.1978
Tag der mündlichen Prüfung am 27.7.1978
Berichterstatter: Prof. Dr. F. Hensel
Mitberichterstatter: Prof. Dr. D. Babel

Meiner Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546010_0073

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S Seite

ZUSAMMENFASSUNG

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

2. AUSWAHL DER MESSMETHODEN

2.1 Messung der magnetischen Suszeptibilität 5

2.2 Simultane Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der absoluten Thermokraft 6

3. BESCHREIBUNG DER APPARATUREN

3.1 Magnetische Suszeptibilität

3.1.1 Strahlungsofen und Vakuumsystem 8

3.1.2 Mikrowaage und Magnet 10

3.1.3 Meßzellen 10

3.2 Elektrische Leitfähigkeit und absolute Thermokraft

3.2.1 Vakuumsystem und Heizung 14

3.2.2 Meßzellen 15

4. MESSVERFAHREN

4.1 Magnetische Suszeptibilität

4.1.1 Eichen der Meßapparatur 20

4.1.2 Vorbereiten der Messung und Legierungsherstellung 22

4.1.3 Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität 24

4.2 Leitfähigkeitsmessung 26

4.3 Messen der absoluten Thermokraft 29

5. MESSERGEBNISSE UND FEHLERDISKUSSION

5.1 Magnetische Suszeptibilität

5.1.1 Systeme Cs-Bi und Cs-Sb 32

5.1.2 Systeme Cs-Au und Cs-CsJ 38

5.1.3 Fehlerbetrachtung 43

5.2 Elektrische Leitfähigkeit

5.2.1 Meßergebnisse der Systeme Cs-Bi und Cs-Sb 45

5.2.2 Fehlerbetrachtung 48

5.3 Absolute Thermokraft

5.3.1 Meßergebnisse der Systeme Cs-Bi und Cs-Sb 50

5.3.2 Fehlerbetrachtung 52

6. DISKUSSION

6.1 Metallisches-Nichtmetallisches Verhalten der flüssigen Legierungen: Qualitativer Vergleich 54

6.2 Nichtmetallische Zustände und chemische Bindung im flüssigen Cs-Au 58

6.3 Nichtmetall-Metall-Übergang im flüssigen Cs-Au 66

6.4 Halbleitendes Verhalten im flüssigen Cs-Sb und Cs-Bi 71

6.5 Beschreibung des metallischen Bereichs im Modell Pseudobinärer Legierungen 80

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit berichtet über Untersuchungen des Metall - Nichtmetall - Übergangs in flüssigen binären Legierungssystemen. Es wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der absoluten Thermokraft über große Konzentrationsbereiche der Systeme Cs-Sb und Cs-Bi bei Temperaturen bis etwa 1000 °C durchgeführt. Die in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzungen Cs_3Sb, CsSb und Cs_3Bi gefundenen Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten der elektrischen Transportgrößen sind dem in flüssigen Halbleitern bekannten Verhalten sehr ähnlich.

Ein Hauptinteresse der Untersuchungen dieser Arbeit galt der Frage, welcher Zusammenhang zwischen dem Wechsel im Typ der chemischen Bindung und der Änderung der elektronischen Zustände in flüssigen nichtmetallischen Legierungssystemen besteht. Direkte Aussagen hierzu wurden aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität χ erhalten. Für diese Messungen mußte eine Experimentiertechnik neu entwickelt werden, die eine möglichst genaue Untersuchung der magnetischen Eigenschaften an korrosiven Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen gestattet. Im einzelnen wurden die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeiten von χ der Systeme Cs-Sb, Cs-Bi, Cs-Au und Cs-CsJ gemessen. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Der starke Diamagnetismus des flüssigen CsAu ($\chi_m = -84 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol) kann

mit einer überwiegend ionischen Bindung erklärt werden. Sowohl die Konzentrationsabhängigkeit als auch das Temperaturverhalten von χ im nichtmetallischen Cs-Au und im Metall - Salz - System Cs-CsJ sind direkt vergleichbar. In den Systemen Cs-Sb und Cs-Bi werden große diamagnetische Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten bei den 3:1-Zusammensetzungen beobachtet. Die Größe von χ und deren starke Temperaturabhängigkeit, zusammen mit den elektrischen Transporteigenschaften, weisen auf eine eher kovalente Bindung in den nichtmetallischen Cs-Sb - und Cs-Bi - Legierungen hin.

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In einer Reihe von flüssigen binären Systemen wird ein stetiger Metall-Nichtmetall-Übergang als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur gefunden. Bekannte Beispiele sind einmal die Metall-Ammoniak-Lösungen (L1) und die Metall-Salz-Schmelzen (L2,L3). Eine weitere Klasse bilden die flüssigen Metall-Chalkogen-Legierungen, bei denen in der Nähe bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzungen typisch halbleitende Charakteristika beobachtet werden (L4,L5). In der Literatur werden Systeme dieses Typs - bei denen die elektrischen Transporteigenschaften nicht mehr im Modell der Metalle beschrieben werden können, jedoch ein elektronischer Transportmechanismus dominiert - als flüssige Halbleiter bezeichnet.
In diese Gruppe von Systemen müssen auch einige flüssige Legierungen eingeordnet werden, die aus zwei metallischen Komponenten bestehen und in der Nähe bestimmter Verbindungszusammensetzungen einen Wechsel in ihren elektronischen Eigenschaften zeigen. Ein Beispiel, das zuerst von Ilschner und Wagner (L6) untersucht wurde, ist das flüssige Magnesium - Wismut-System, das bei der Zusammensetzung Mg_3Bi_2 ein scharfes Minimum in der elektrischen Leitfähigkeit aufweist. Im flüssigen CsAu fanden Hoshino, Schmutzler und Hensel (L7) Leitfähigkeitswerte, die in ihrer Größe und Temperaturabhängigkeit mit denen einer Ionenschmelze verglichen werden können.

Die Natur der nichtmetallischen elektronischen Zustände in diesen Legierungssystemen muß in enger Beziehung zur chemischen Bindung gesehen werden. Besonders für das Verständnis des Metall-Nichtmetall-Übergangs, der in diesen Flüssigkeiten durch einfache Konzentrationsänderung induziert wird, ist die Kenntnis dieses Zusammenhangs von großer Bedeutung. Sowohl von der experimentellen als auch von der theoretischen Seite her ist hierüber vergleichsweise wenig bekannt.

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage, welche physikalischen und chemischen Eigenschaften des Festkörpers für ein Auftreten nichtmetallischer Zustände in der flüssigen Legierung eine wichtige Rolle spielen können. Sicherlich wird eine hohe Elektronegativität einer der Komponenten - eine rein atomare Eigenschaft - eine Lokalisation der Leitungselektronen begünstigen. Im Falle des Cs-Au-Systems ist die Elektronegativitäts-Differenz vergleichbar groß wie im Salzsystem Cs-J.

Weiterhin ist die Packungsdichte in Betracht zu ziehen, eine Größe, die einerseits von der Struktur der entsprechenden festen Phase bestimmt sein, sich andererseits beim Schmelzen drastisch ändern kann. Als Beispiel für das letztere Verhalten seien die kovalenten Halbleiter Ge, Si und InSb genannt, die beim Schmelzen ihre Packungsdichte stark erhöhen und metallisch werden.

Bisher existieren keine einfachen Regeln, die, von diesen Eigen-

schaften ausgehend, eine eindeutige Vorhersage nichtmetallischer Zustände in flüssigen Legierungen zulassen. Gleichwohl sind Systeme dieses Typs durch einige besondere Merkmale ausgezeichnet. So zeigen die Zustandsdiagramme häufig ausgeprägte Maxima der Liquidustemperaturen, ein Charakteristikum, das auf Verbindungsbildung hinweist. Die thermodynamischen Größen, wie Mischungsenthalpie, Exzeßvolumen und Aktivität, weichen stark vom idealen Mischungsverhalten ab. Ebenso deuten sich in den magnetischen Eigenschaften große Abweichungen vom idealen Verhalten schon bei geringen Konzentrationen einer Komponenten an (L8). Alle diese Kennzeichen können als Hinweis dienen, wenn man nach weiteren Beispielen von Legierungen sucht, die im Flüssigen einen stetigen Metall-Nichtmetall-Übergang durchlaufen.
Ausgehend von diesen Überlegungen sollten in der vorliegenden Arbeit solche Legierungssysteme untersucht werden, bei denen möglicherweise im Flüssigen mit einem Metall-Nichtmetall-Übergang gerechnet werden kann. Dies sollte zunächst durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der absoluten Thermokraft überprüft werden. Folgende Gründe spielten für die Auswahl der beiden Systeme Cs-Sb und Cs-Bi eine Rolle: die Zustandsdiagramme (L9) weisen bei den 3:1 - Zusammensetzungen ausgeprägte Maxima der Liquidustemperaturen auf; die feste Verbindung Cs_3Sb ist als Halbleiter bekannt (L10,L11). Zudem zeigen magnetische Untersuchungen von Flynn und Rigert (L8) an flüssigen Alkalimetallen bei geringen

Sb-bzw. Bi-Konzentrationen eine deutliche Tendenz zu diamagnetischem,nichtmetallischem Verhalten.
Ein Hauptinteresse bei diesen Untersuchungen galt der Frage, welcher Zusammenhang zwischen dem Wechsel im Bindungstyp und der Änderung in der elektronischen Struktur dieser Systeme besteht. Daher sollte außer den elektrischen Transportgrößen auch die magnetische Suszeptibilität der Systeme Cs-Sb und Cs-Bi gemessen werden. Um vergleichende Aussagen über den Typ der chemischen Bindung zu treffen, wurden auch die Systeme Cs-Au und Cs-CsJ magnetisch untersucht.

2. AUSWAHL DER MESSMETHODEN

2.1 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität sind mehrere prinzipiell verschiedene Methoden möglich:

Wägemethoden

Induktionsmethoden

Elektronenspinresonanz

Kernspinresonanz (Knightshift).

Für die in dieser Arbeit gegebene Problemstellung sind bei der Auswahl einer geeigneten Methode folgende Anforderungen besonders zu berücksichtigen:

Um die Temperaturabhängigkeit in der homogenen flüssigen Phase untersuchen zu können, müssen Temperaturen bis ca. 1000°C angestrebt werden.

Eine homogene Temperaturverteilung muß gewährleistet sein, um Entmischung der binären flüssigen Legierung durch Thermodiffusion zu verhindern.

Bei den hohen Temperaturen ist mit erhöhten Partialdrucken der Alkalimetalle zu rechnen. Aus diesem Grunde müssen geschlossene Meßzellen verwendet werden.

Messungen der Grammsuszeptibilität sind besonders dann der Bestimmung der Volumensuszeptibilität vorzuziehen, wenn die Dichte eines Systems als Funktion der Temperatur und der Konzentration nicht bekannt ist.

Die Methode soll es ermöglichen, Änderungen über den gesamten Bereich vom paramagnetischen Verhalten von Metallen bis hin zum starken Diamagnetismus geschmolzener Salze oder flüssiger Halbleiter zu erfassen.
Die Wägemethode nach Faraday erfüllt alle diese Bedingungen. Bei diesem Meßverfahren kann die Grammsuszeptibilität χ_g ohne Kenntnis der Dichte direkt nach der folgenden Beziehung bestimmt werden (siehe z. B. (L12)):

(1) $$F_z = \chi_g \cdot m \cdot H \cdot dH/dz \ .$$

Dabei bedeuten F_z die Kraftwirkung des Magnetfeldes H auf die Probe, m die Masse der Probe und dH/dz den Feldgradienten.

2.2 Simultane Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der absoluten Thermokraft

Bei der Auswahl einer Meßmethode zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit an den in dieser Arbeit interessierenden flüssigen binären Legierungssystemen war entscheidend, daß neben der Leitfähigkeit die absolute Thermokraft gemessen werden sollte. Es wurde daher eine Meßanordnung gewählt, bei der der spezifische Widerstand der flüssigen Proben über eine Strom-Spannungs-Messung bestimmt werden kann und gleichzeitig die an den Spannungselektroden anliegende Thermospannung bei definiertem Temperaturgradienten entlang der Meßstrecke gemessen werden kann.

Neben den durch die zu untersuchenden Systeme vorgegebenen

Anforderungen - siehe unter 2.1 - sind bei der Konstruktion geeigneter Meßzellen die folgenden Punkte besonders zu beachten. Da in bestimmten Konzentrationsbereichen starke Abweichungen vom metallischen Verhalten zu erwarten sind, müssen Leitfähigkeitsänderungen von ca. $10^4 \Omega^{-1}cm^{-1}$ - typisch metallische Werte - auf etwa $1 \Omega^{-1}cm^{-1}$ - typisch nichtmetallische Werte - erfaßt werden können.
Für die Messung der hohen Leitfähigkeiten kann die Meßzelle aus einem dünnwandigen, metallischen Zylinder bestehen, in dem der Widerstand der flüssigen Probe parallel zu dem Widerstand des Zylinders gemessen wird. Für die Anordnung der Strom- und Spannungselektroden ist hier eine Vierpolschaltung erforderlich, um Zuleitungswiderstände zu eliminieren. Die Thermospannungen müssen um den Beitrag des parallel geschalteten Zellenzylinders korrigiert werden.
Für die niedrigen Leitfähigkeiten mußten Meßzellen aus Isolationsmaterialien neu entwickelt werden. Besondere Anforderungen stellt hierbei die vakuumdichte Verbindung von zwei Meßelektroden mit der Meßzelle, die bei Temperaturen bis 1000 °C in Kontakt mit den flüssigen korrosiven Legierungen reproduzierbar arbeiten müssen.

3. BESCHREIBUNG DER APPARATUREN

3.1 Magnetische Suszeptibilität

3.1.1 Strahlungsofen und Vakuumsystem

Die Abb. 1 zeigt schematisch den gesamten Aufbau des Hochtemperatur- Hochvakuum- Meßsystems, das für die Suszeptibilitätsmessungen verwendet wurde. Innerhalb eines wassergekühlten Vakuumrezipienten befindet sich ein Strahlungsofen, dessen Innenvolumen durch ein Molybdänrohr von 130 mm Länge und 18 mm Durchmesser definiert ist. Das Heizelement besteht aus einer bifilaren Wicklung aus Mo-HT- Draht. Dadurch ist sichergestellt, daß der Heizstrom kein störendes Magnetfeld am Probenort induziert. Das Meßthermoelement, das gegen die Zellentemperatur geeicht wurde (siehe Kap. 4.1.1), ist ca. 2 mm vom unteren Zellenende entfernt. Die Meßzelle hängt berührungsfrei in der Mitte des Ofens an einem 0,1 mm dicken Wolfram- Rhenium- Faden, der zur Waage führt.
Zur thermischen Isolation des Ofens werden Strahlbleche aus Molybdän und Zirkonoxidplatten verwendet. Die gesamte Heizungseinheit ist mit drei Molybdänstäben auf einer wassergekühlten Bodenplatte befestigt, in der sich die elektrischen Durchführungen befinden.
Um die bei der Wägung störenden Konvektionen zu vermeiden und um die metallischen Meßzellen bei höheren Temperaturen frei von adsorbiertem Sauerstoff zu haben, kann die gesamte

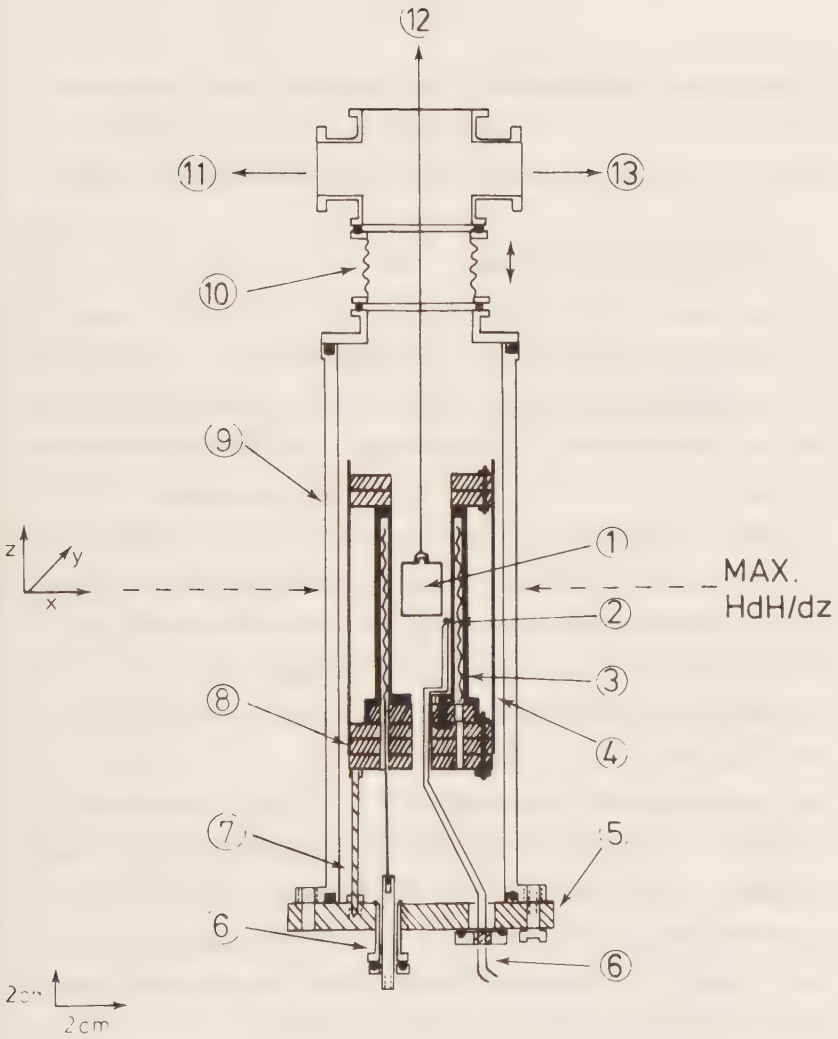

Abb. 1 Hochvakuum - Hochtemperatursystem der Apparatur zur Messung der magnetischen Suszeptibilität nach der Faradaymethode
1=Meßzelle 2=Thermoelement 3=Heizung 4=Strahlblech 5=Bodenplatte 6=elektr.Durchführungen 7=Molybdänstab 8=ZrO_2-Platten 9=Edelstahlzylinder 10=Federungskörper 11=zur Vakuumpumpe 12=zur Mikrowaage 13=zur Vakuum-Meßröhre

Meßapparatur über das Kreuzstück oberhalb des Rezipienten auf etwa 10^{-5} Torr evakuiert werden. Mit einer Penning-Meßröhre wird das Vakuum während der Messung kontrolliert.

3.1.2 Mikrowaage und Magnet

Die verwendete CAHN - Mikrowaage, Typ R 100 (F 1) hat eine Auflösung von $\pm$ 5 μg und eine Belastbarkeit von 100 g. Um die Position der Probe zwischen den Polschuhen möglichst gut zu reproduzieren, ist die Waage auf einer Plattform angebracht, auf der sie sich mit Mikrometerschrauben in der Z - und X - Achse (siehe Abb. 1) auf $\pm$ 0,01 mm genau justieren läßt. Gummidämpfer zwischen Wägeplattform und Trägergestell sorgen für die nötige erschütterungsfreie Lagerung der Waage. Das Vakuumgehäuse der Waage ist mit dem Vakuumrezipienten des Ofens über einen flexiblen Edelstahl - Federungskörper verbunden.
Der wassergekühlte Elektromagnet (F 2) mit Gradientenpolschuhen (Polkerndurchmesser 250 mm) ermöglicht bei einem Luftspalt von 63 mm Werte von HdH/dz bis zu $10^7 G^2/cm$. Mit einem Hallstabilisator (F 2), dessen Hallsonde ortsfest im Luftspalt des Magneten montiert ist, kann die Feldstärke auf $\pm$ 1 G reproduzierbar eingestellt werden.

3.1.3 Meßzellen

Bei der Konstruktion der Meßküvetten für die Suszeptibili-

tätsmessungen sind folgende Punkte besonders zu berücksichtigen gewesen:

Das Zellenmaterial muß gegen die flüssigen Legierungen chemisch resistent sein.

Die Zelle muß bei 1000°C einen Innendruck von einigen bar aufnehmen können.

Die Meßzellen müssen vakuumdicht verschließbar sein.

Ein möglichst kleiner magnetischer Effekt sowie eine geringe Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der leeren Zellen ist anzustreben.

Die Größe der Meßzellen ist zum einen vorgegeben durch die Abmessungen des Bereichs im Magnetfeld, über den HdH/dz nahezu konstant ist, zum anderen darf das Innenvolumen der Flüssigkeitsbehälter nicht zu klein sein, um eine möglichst genaue Konzentrationseinstellung der Legierungen mit einer Analysenwaage zu ermöglichen.

Die Wiederverwendbarkeit der Meßzellen ist anzustreben.

Hauptsächlich wegen der hohen Aggressivität der flüssigen Cäsium - Legierungen kommen für die Konstruktion der Meßzellen nur wenige Materialien in Betracht, wie z.B. Molybdän, Molybdän - Rhenium - Legierungen, Wolfram, Niob und Tantal von den Metallen und Korund bzw. Saphir von den Nichtmetallen. Wegen der einfacheren mechanischen Bearbeitbarkeit und insbesondere wegen der besseren Reproduzierbarkeit der Suszeptibilität (siehe weiter unten) der Metalle gegenüber

den keramischen Werkstoffen bei höheren Temperaturen wurden die Zellen ganz aus Metall hergestellt.
In Abb. 2 sind die beiden Typen von Meßzellen dargestellt, die für die magnetischen Untersuchungen verwendet wurden. Beim Zelltyp A beträgt die Wandstärke 0,3 mm, beim Typ B nur 0,1 mm, weshalb letztere nur geringe Druckdifferenzen aufnehmen kann. Der Leereffekt der dünnwandigeren Zellen ist wegen des geringeren Gesamtgewichtes nur etwa halb so groß wie bei Zellen des Typs A.
Beide Zelltypen werden nach der in Abb. 2 gezeigten Konstruktion vakuumdicht verschlossen. Ein Niobkonus wird mit einer Schraube gegen die Dichtkante aus Molybdän bzw. Molybdän - Rhenium gedrückt. Selbst nach mehrmaligem Messen bis ca. 1000°C war dieser Verschluß noch vakuumdicht. Deshalb konnten durch Nachfüllen einer Komponente mehrere Konzentrationen nacheinander gemessen werden, wobei nur eine Leermessung benötigt wurde. Die glatten Oberflächen des Molybdän - Gleitringes zwischen Verschlußschraube und Niobkonus sorgen dafür, daß die Drehbewegung der Schraube beim Verschließen und Öffnen nicht auf den Konus übertragen wird. Mit dem Gewindeansatz am Niobkonus wird die Zelle an einem Kupplungsstück am unteren Ende des Wolfram - Rhenium - Fadens befestigt,der die Verbindung zur Mikrowaage herstellt.

Es wurde versucht, den Paramagnetismus der Metallzellen mit diamagnetischen Materialien zu kompensieren. Diese Versuche

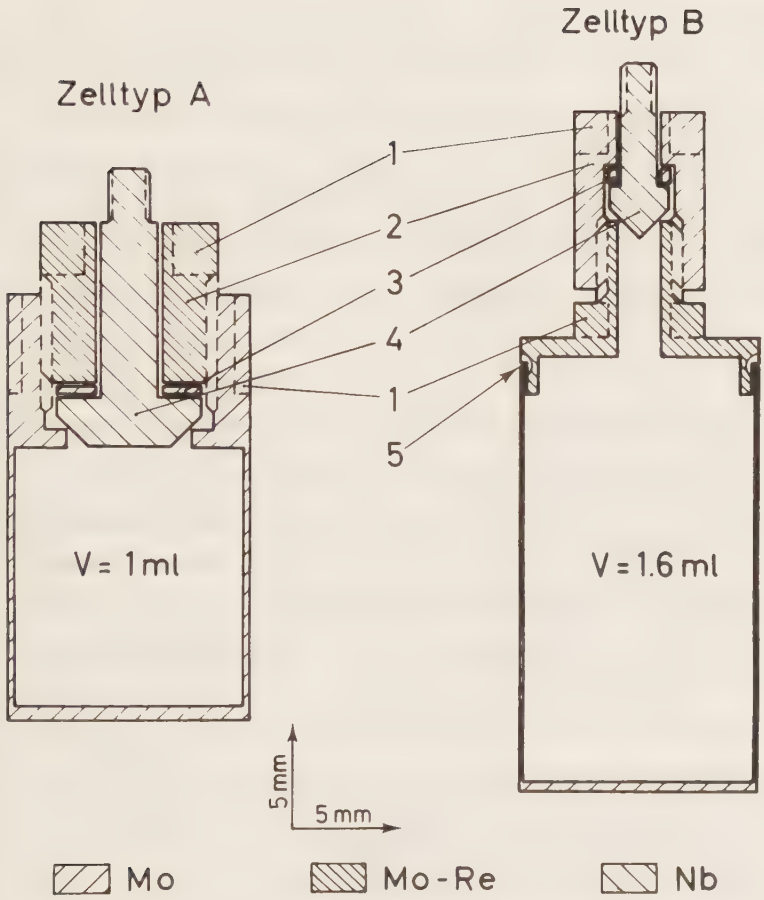

Abb. 2 Meßzellen zur Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität an flüssigen binären Legierungen

1=Sechskant 2=Verschlußschraube 3=Gleitring
4=Dichtkonus 5=Elektronenstrahl-Schweißnaht

waren jedoch nicht erfolgreich. So zeigte die Suszeptibilität bei Graphit eine starke Temperaturabhängigkeit, ($\chi_g(RT) = -8 \cdot 10^{-6}$ cm^3/g , $\chi_g(800\,°C) = -3 \cdot 10^{-6}$ cm^3/g), während sie beim untersuchten Bornitrid aufgrund ferromagnetischer Verunreinigungen stark magnetfeldabhängig war. Beide Materialien waren also unbrauchbar. Vielversprechend erschienen zunächst die Versuche mit Korund. Die Temperaturabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität ist hier relativ gering ($\chi_g(RT) = -0{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm^3/g , $\chi_g(800\,°C) = -0{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm^3/g). Jedoch hätte der kleine Absolutwert der Grammsuszeptibilität große Korundmengen von ca. 30 g - entsprechend etwa 8 cm^3 - zur vollständigen magnetischen Kompensation erforderlich gemacht. Der Hauptgrund, aus dem auf eine magnetische Kompensation gänzlich verzichtet wurde, lag in der schlechten Reproduzierbarkeit der Suszeptibilität dieser Materialien bei höheren Temperaturen. Wahrscheinlich ist diese Beobachtung auf adsorbierte Verunreinigungen zurückzuführen. Die stark zeitabhängigen Effekte bei höheren Temperaturen lassen sich dadurch erklären, daß diese Verunreinigungen der zum Teil sehr porösen Materialien ausgeheizt werden.

3.2 Elektrische Leitfähigkeit und absolute Thermokraft

3.2.1 Vakuumsystem und Heizung

Die Apparatur, die zur Messung der spezifischen Leitfähigkeit und der Dichte von flüssigen Lithium - Wismut - Legie-

rungen (L13) gebaut wurde, konnte mit Ausnahme der Meßzellen weitgehend auch hier verwendet werden.
Zum Schutz der metallischen Zellenteile und der Heizungswicklungen bei Temperaturen von ca. 1000°C vor Korrosion ist die Zelle mit der sie umgebenden Heizung und der Wärmeisolation (Zirkonoxid - Pulver) innerhalb eines wassergekühlten Messingzylinders angeordnet. Das Messinggefäß läßt sich auf etwa 10^{-2} Torr evakuieren.
Die ca. 150 mm lange Hauptheizung aus Molybdän - HT - Draht befindet sich im Ringspalt zwischen zwei Korundrohren. Ein Thermoelement, das in der Heizwicklung steckt, dient als Meßwertgeber innerhalb eines Regelkreises mit PID - Regler (F3). Die Zusatzheizung sitzt direkt auf der Verschlußschraube der Meßzelle und ermöglicht so eine schnelle Regelung de Temperaturgradienten entlang der Meßstrecke.

3.2.2 Meßzellen

Für die Messung von Leitfähigkeiten oberhalb ca. 300 $(\Omega cm)^{-1}$ wurden Metallzellen aus Molybdän (F4) eingesetzt - Zelltyp A in Abb. 3 -, während für die Messungen kleinerer Leitfähigkeiten bei bestimmten Konzentrationen der Legierungssysteme Cs - Sb und Cs - Bi der Zelltyp B (Abb. 3) neu entwickelt wurde.
Bei den Meßzellen des Typs A besteht das eigentliche Meßvolumen aus einem dünnwandigen Molybdänzylinder mit 5,7 mm In-

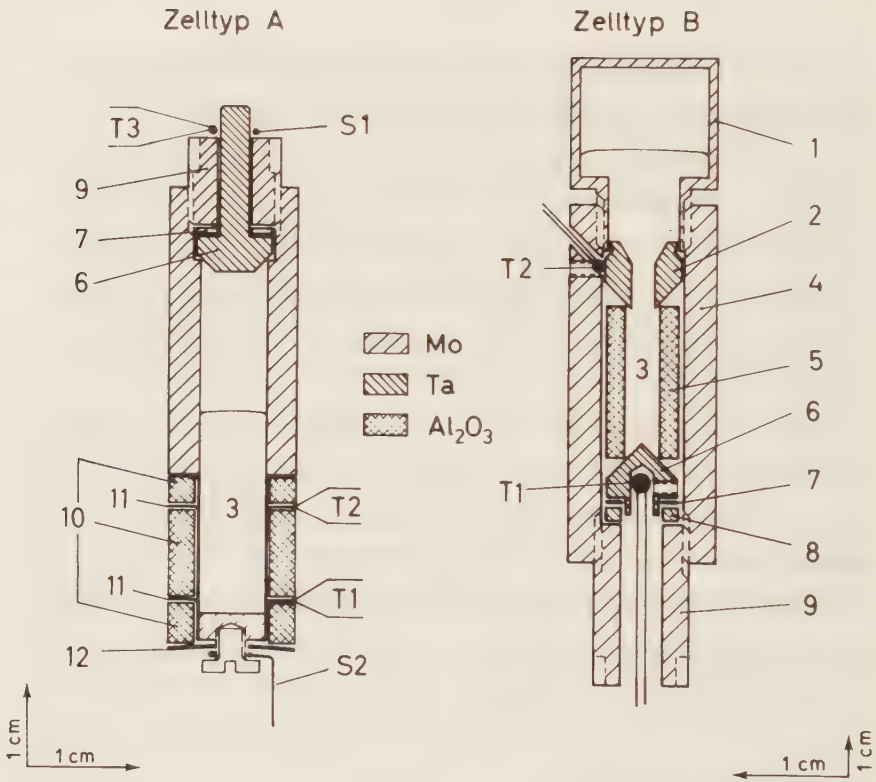

Abb. 3 Zellen zur simultanen Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der absoluten Thermokraft von flüssigen binären Legierungen

1=Vorratsbehälter 2=Verbindungskonus 3=Meßsubstanz 4=Zellmantel 5=Meßkapillare 6=Dichtkonus 7=Gleitring 8=Isolationsring 9=Verschlußschraube 10=Abstandsringe 11=Ringelektroden 12=Tellerfeder T1,T2,T3=Thermoelemente S1,S2=Stromelektroden

nendurchmesser, 0,15 mm Wandstärke, 20 mm Länge. Auf diese Hülse sind außen zwei Ringelektroden aus 50 µm starker Molybdänfolie fest angepreßt, deren Abstand durch ein Korundrohr passenden Innendurchmessers fixiert ist. Der Unterschied in der thermischen Ausdehnung zwischen dem Korundrohr und der Molybdänhülse wird durch eine Tellerfeder aus Molybdän ausgeglichen, die von unten gegen das Korundrohr drückt (Abb. 3). Zwei Pt-13% Rh / Pt-Thermoelemente - T1 und T2 in Abb. 3 - sind an die Ringelektroden elektrisch angepunktet. Jeweils ein Schenkel der Thermoelemente dient als Spannungsabgriff für die Widerstandsmessung, die in einer Vierpolschaltung durchgeführt wird. Die Stromelektroden S1 und S2 werden getrennt am oberen bzw. unteren Ende der Zelle zugeführt. Für die Thermospannungsmessungen werden die beiden Platinschenkel der Thermoelemente als Referenzelektroden verwendet. Der vakuumdichte Verschluß der Meßzelle des Typs A ist nach dem gleichen Prinzip konstruiert,das bei den Suszeptibilitätszellen ausführlich beschrieben ist (Abschnitt 3.1.3). Das gesamte Innenvolumen dieser Meßzellen ist deutlich größer als das Volumen zwischen den beiden Ringelektroden. Somit ist sichergestellt, daß nach dem Durchlegieren der Proben der Flüssigkeitsmeniskus noch oberhalb der oberen Ringelektrode steht, auch bei Volumenkontraktionen von ca. 50 % beim Durchlegieren. Kontraktionen in dieser Größenordnung werden für festes Cs_3Sb in der Literatur angegeben (L14).

Bei der Meßzelle des Typs B befindet sich die zu messende Legierung innerhalb einer Kapillare aus sehr dichtem Sinterkorund (F5) von 3,2 mm Innendurchmesser, 1,8 mm Wandstärke und einer Länge von 35 mm. Die Stirnseiten dieser Kapillare sind mit Diamantpaste planparallel poliert, damit eine vakuumdichte Verbindung mit den Tantalkonen möglich ist (siehe Abb. 3).

Die Pt-13% Rh / Pt-Thermoelemente T1 und T2 werden mit Madenschrauben am oberen Verbindungskonus bzw. im unteren Dichtkonus befestigt. Die Plusschenkel der Thermoelemente werden als Stromelektroden, die Minusschenkel (Platin) als Spannungselektroden benutzt. Gleichzeitig dienen die Platinschenkel als Referenzelektroden für die Thermokraftmessung. Die Thermoelemente sind bis zu den Kontaktstellen mit Korundkapillaren elektrisch isoliert. Damit das Thermoelement T1 nicht über den Zellmantel mit T2 kurzgeschlossen ist, wird ein Isolationsring aus Korund zwischen den unteren Dichtkonus und die Verschlußschraube eingefügt.

Der ca. 1,5 ml fassende Vorratsbehälter aus Molybdän, der sich am oberen Ende der Zelle befindet, wird über den Verbindungskonus an die Meßkapillare angeschlossen. Dieser Konus ist mit einer Bohrung von 2 mm und einer trichterförmigen Aufweitung versehen. Nachdem eine homogene Legierung im Vorratsbehälter hergestellt ist, gelangt diese durch Umdrehen der Zelle vom Vorratsbehälter durch die Bohrung in die Meßkapillare.

Die Gesamtlänge der montierten Meßzelle beträgt 110 mm bei einem Durchmesser von Vorratsgefäß und Zellmantel von 13 mm. Nur wenige zehntel Millimeter größer ist die lichte Weite des inneren Korundrohres der Ofeneinheit, in die die Zelle zur Messung eingebaut wird.
Die gesamte Anordnung aus Zelle, Heizung und Vakuumrezipient ist am Außenmantel des Messingrohres drehbar gelagert.

4. MESSVERFAHREN

4.1 Magnetische Suszeptibilität

4.1.1 Eichen der Meßapparatur

Für die Untersuchung der Konzentrations - und Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der flüssigen Legierungen nach der Faradaymethode ist eine möglichst genaue Kenntnis der folgenden Meßgrößen erforderlich, da diese direkt in die Bestimmung der Suszeptibilität eingehen. Dies sind die Magnetfeldgröße $H \cdot dH/dz$, die Temperatur und die Kraftwirkung auf die Probe. Im folgenden wird die Eichung dieser Meßparameter beschrieben.

Die Magnetfeldgröße $H \cdot dH/dz$ wurde über Relativmessungen mit Proben bekannter Suszeptibilität ermittelt. Die verwendeten Eichproben aus hochreinen Metallen sind nur etwa 5 mm lang und haben einen Durchmesser von 5 mm, so daß bei der Ausmessung des Feldgradienten nur über ein kleines Volumen gemittelt werden muß. Folgende Proben wurden zur Eichung verwendet (die Zahlenwerte bedeuten die Grammsuszeptibilitäten bei Raumtemperatur in 10^{-6} cm^3/g): Palladium 5,44 (L15), Rhodium 1,026 (L15), Gold -0,142 (L15), Molybdän 0,93 (L16), Niob 2,25 (L16).

Die Kraftwirkung des Magnetfeldes auf die Eichproben wurde in Schritten von 1 mm in Z-Richtung - siehe Abb. 1 - gemessen. Dabei zeigt sich, daß der maximale Wert von $H \cdot dH/dz$

über einen Bereich von 20 mm symmetrisch zum Kraftmaximum um 3 % abfällt. Für die späteren Messungen bedeutet dies, daß bezüglich der Flüssigkeitshöhe in der Zelle von etwa 10 bis 15 mm die Größe H·dH/dz auf $\pm$1 % konstant ist. Sowohl diese Eichmessungen als auch alle späteren Messungen wurden bei drei verschiedenen Magnetfeldstärken durchgeführt. Eine Feldstärkenabhängigkeit, die z.B. durch ferromagnetische Verunreinigungen verursacht sein könnte, wurde nicht beobachtet. Die mit verschiedenen Eichproben bestimmten H·dH/dz - Werte wurden gemittelt und sind im folgenden aufgeführt; die Standardabweichung beträgt etwa 2 %. Die Zahlenwerte hinter den Feldstärkensymbolen A, B und C bedeuten die Magnetfeldkonstante H dH/dz in 10^6 G^2/cm; in Klammern sind die jeweiligen ungefähren Werte der magnetischen Feldstärke im Kraftmaximum angegeben: A = 5,27 (9,4 kG), B = 7,13 (10,6 kG), C = 8,68 (11,3 kG).

Die Temperaturmessung an den Proben stellt bei allen Wägemethoden ein prinzipielles Problem dar. Da diese Methoden auf der Messung von geringen Kräften im Millipondbereich beruhen, muß die Probentemperatur berührungsfrei ermittelt werden.

Um die wahre Probentemperatur zu erhalten, wurde in einer getrennten Messung die Temperaturanzeige des Meßthermoelements (s. Abb. 1) gegen ein Thermoelement geeicht, das in gutem Wärmekontakt mit der Meßzelle stand. Bei dieser Eichmessung

waren die übrigen Meßbedingungen wie z.B. Vakuum, Position der Zelle relativ zum Strahlungsofen,etc. die gleichen wie bei den Suszeptibilitätsmessungen. Diese Eichung ergab, daß die Zellentemperatur über den interessierenden Temperaturbereich von etwa 400 bis 1000°C um ca. 20 K unter der Anzeige des Meßthermoelements liegt. Um diesen Wert wurden die Temperaturen der Suszeptibilitätsmessungen korrigiert. Die so korrigierten Temperaturen stimmen gut mit den Liquidustemperaturen der jeweiligen Legierungen überein, wie die Meßergebnisse weiter unten zeigen.
Die Eichung der Mikrowaage wurde vom Hersteller durchgeführt und wurde am Meßplatz mit einem 100 mg-Präzisionsgewichtsstück mehrfach kontrolliert.

4.1.2 Vorbereiten der Messung und Legierungsherstellung

Die Meßzellen wurden vor dem Einfüllen der Substanzen bei 1100°C im Hochvakuum gereinigt. Anschließend wurde der Leereffekt der Zelle in der magnetischen Waage als Funktion der Temperatur gemessen.
Alle in dieser Arbeit untersuchten Cäsium - Legierungen wurden nach folgendem Verfahren hergestellt. In einem evakuierbaren Handschuhkasten, der mit Argon der Reinheit 99,997 % (F6) gefüllt ist, läßt sich Cäsium wegen seines niedrigen Schmelzpunktes von 28,5°C mit einer Glaskolbenspritze im flüssigen Zustand in die Meßzelle überführen. Danach wird

die eingefüllte Cäsiummenge in einem evakuierten Exsikkator außerhalb des Handschuhkastens auf ±1 mg genau gewogen. Das Zufügen der entsprechenden Menge der zweiten Legierungskomponenten geschieht wieder unter Argon im Handschuhkasten. Zuletzt wird die gefüllte Meßzelle in einer eigens dafür gebauten Apparatur unter Vakuum verschlossen, um einen Druckanstieg des Argons in der Zelle beim Aufheizen auszuschließen. Die Reinheit der verwendeten Ausgangssubstanzen beträgt entsprechend den Angaben der Lieferfirmen: Gold 99,998 (F5), Antimon 99,995 (F7), Wismut 99,995 (F7), Cäsium 99,98 (F8).

Beim Cäsiumjodid (F8) zeigten die ersten Probemessungen, daß die vom Hersteller angegebene Reinheit nicht ausreicht. Da das Hauptinteresse bei diesem System auf der Änderung der Suszeptibilität bei sehr geringen Cäsiumzugaben zur 1:1-Verbindung lag, war eine extreme Wasserfreiheit unbedingt erforderlich.

Das relativ stark hygroskopische Salz wurde deshalb in einer offenen Quarzampulle schrittweise bis zu Temperaturen von 500 °C mehrere Tage im Hochvakuum getrocknet. Um eine erneute Feuchtigkeitsaufnahme zu vermeiden, wurde das in der Quarzampulle gereinigte CsJ unter Vakuum bei ca. 700 °C im flüssigen Zustand in die zuvor gereinigte Zelle des Typs B (Abb. 2) gebracht. Das Cäsium wurde mit einer Mikroliterspritze im Handschuhkasten zugefügt. Die exakte Cäsiummenge wurde wieder durch Wägung bestimmt; anschließend wurde die

Meßzelle wie oben beschrieben unter Vakuum verschlossen. Die Reinheit der Argonatmosphäre im Handschuhkasten sowie die Effektivität der Salztrocknung wurden beim Einfüllen des Cäsiums geprüft. Während ca. 30 Minuten - das Füllen der Zelle dauert dagegen nur etwa 10 Minuten - behielt ein Cäsiumtropfen auf einer getrockneten CsJ - Probe sein blankes, metallisches Aussehen. Eine Gegenprobe mit ungetrocknetem Salz zeigte eine schnelle, deutlich sichtbare Reaktion des Cäsiums. Es bildeten sich zunächst braunschwarze Suboxide, die sich unter weiterer Wasseraufnahme zu weißem CsOH umsetzten.

4.1.3 Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität

Zunächst werden die jeweiligen Legierungskonzentrationen in der magnetischen Meßapparatur auf Temperaturen oberhalb der entsprechenden Liquidustemperatur aufgeheizt, um ein homogenes Durchlegieren der Komponenten zu erreichen. Das wird dadurch angezeigt, daß die Kraftwirkung auf die Probe bei konstanter Temperatur zeitunabhängig ist. Danach wird in Temperaturschritten von etwa 30 K bei den drei Feldeinstellungen A, B und C der magnetische Effekt der gefüllten Zelle gemessen. Abbildung 4 zeigt typische Meßkurven für das System Cs - CsJ, wobei die an der Waage abgelesene Gewichtsänderung Δ m als Funktion der Temperatur des Meßthermoelements dargestellt ist.

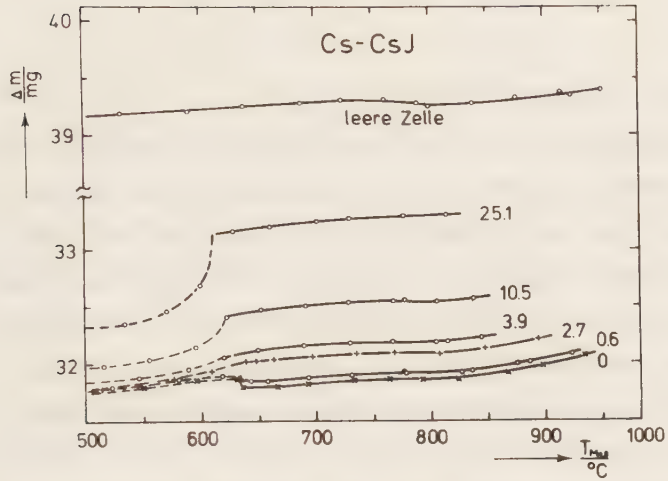

Abb. 4 Original-Meßwerte Δm(T) der verschiedenen Überschußkonzentrationen Cs (in at%) des Systems Cs-CsJ (Magnetfeld: B)

Oberhalb etwa 750 °C beträgt die Reproduzierbarkeit von Aufheiz - und Abkühlwerten etwa ±10 µg. Unterhalb 700 °C können die Punkte beim ersten Aufheizen bis zu 0,2 mg höher liegen als die Abkühlpunkte. Dies ist auf einen dünnen Film von adsorbiertem Sauerstoff auf der Zellenoberfläche zurückzuführen. Diese im Vergleich zu reinem Molybdän stark paramagnetischen Verunreinigungen verdampfen bei etwa 700 bis 800 °C im Hochvakuum von der Meßzelle, was nach der Messung an dem äußerst hellen, metallischen Glanz der Zelle zu erkennen ist. Diese Feststellung zeigt sich beim ersten Aufheizen auch in einer geringen Drift der Nullinie der Waage zu kleinerem Zellengewicht hin um ca. 0,2 mg. Wenn der Oxidfilm der Zelle einmal entfernt ist, lassen sich die Meßpunkte teilweise

auf besser als ±10 µg reproduzieren.
Aus den Meßkurven Δm (T) läßt sich durch Differenzbildung des Meßeffektes der leeren und der vollen Zelle der Beitrag der Legierung Δm'(T) ermitteln, womit nach der Beziehung (1) die Grammsuszeptibilität berechnet werden kann. Bei allen in dieser Arbeit gemessenen flüssigen Legierungen stimmen die Suszeptibilitätswerte für die drei Magnetfeldeinstellungen auf etwa ±2 % überein und werden deshalb gemittelt.

4.2 Leitfähigkeitsmessung

Die Meßzellen wurden im Handschuhkasten unter Argon gefüllt und anschließend unter Vakuum verschlossen (vergleiche Abschnitt 4.1.2). Der Widerstand der leeren Ganzmetallzelle (Typ A in Abb. 3) wurde zuvor als Funktion der Temperatur gemessen. Nachdem die Meßelektroden und die Thermoelemente an der Zelle angebracht waren,wurde diese in die Ofeneinheit eingebaut. Nach Evakuieren der Apparatur wurde die Zelle während ca. 3 bis 4 Stunden auf Temperaturen gebracht, die 50 bis 100 K oberhalb der Liquidustemperatur der zu untersuchenden Legierung lag. Beim Zelltyp A konnte das vollständige Durchlegieren an der zeitlichen Konstanz des gemessenen Widerstandes festgestellt werden. Mit einem Zusatzofen, der bei beiden Zelltypen direkt auf der Verschlußschraube angebracht war, wurde während der gesamten Meßdauer der Gasraum über der Legierung etwas heißer als die Flüssigkeit

gehalten. Damit wurde verhindert, daß die leichter flüchtige Komponente an einer kälteren Stelle der Zelle kondensiert, was zu einer Konzentrationsverschiebung geführt hätte.
Die gefüllten Meßzellen des Typs B wurden mit dem Vorratsgefäß nach unten in die Ofeneinheit eingebaut, so daß sich die gesamte Legierung während des Aufheizens im Molybdän-Vorratsbehälter befand. Nach ca. einstündiger Verweilzeit bei Temperaturen, die etwa 100 K oberhalb der jeweiligen Liquidustemperatur lagen, wurde die Apparatur umgedreht. Dabei gelangte die homogene flüssige Legierung in die Meßkapillare. Bei mehreren Messungen war direkt nach dem Umdrehen der Widerstand der Flüssigkeit nicht konstant. Dies kann durch eine Gasblase in der Meßkapillare erklärt werden. Erst nach mehrfachem Schütteln der Apparatur konnte ein guter Kontakt zur unteren Elektrode erreicht werden, wobei der Widerstand zunächst kleiner wurde und danach zeitlich konstant blieb.
Abbildung 5 zeigt schematisch die verwendete Meßschaltung. Die beiden Temperaturen T1 und T2 wurden mit Pt-13% Rh / Pt-Thermoelementen gemessen und mit einem 2 - Kanal - Schreiber (F9) mit erdfreien und voneinander unabhängigen Eingängen aufgezeichnet. Um auch bei Temperaturen von 1000 °C auf $\pm 5\ \mu V$ (entsprechend $\pm 0{,}5$ K) ablesen zu können, wurde ein Teil der Thermospannung mit Millivolt - Gebern (F10) unterdrückt (U1 und U2 in Abb. 5). Zur Messung des Legierungs-

widerstandes R_L wurde mit einem Stromgeber G (F10) ein Meßstrom ΔI in der Größenordnung einiger Milliampere durch die Legierung geleitet und der daraus resultierende Spannungsabfall ΔU entlang der Meßstrecke mit einem Schreiber gemessen. Während der relativ kurzen Zeitspanne einer Widerstandsmessung wurden die beiden Schalter von Stellung 1 nach 2 umgelegt. Für die Kontrolle möglicher Elektrolysevorgänge an den Elektroden wurde der Meßstrom mehrfach umgepolt. Außerdem wurde bei allen Legierungen die ohmsche Charakteristik durch Messen mit unterschiedlich großen Strömen verfolgt.

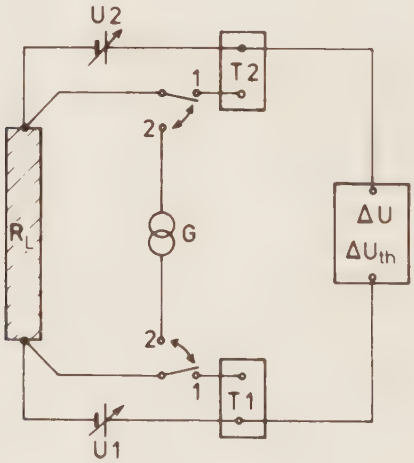

Abb. 5 Schaltbild der Leitfähigkeits- und Thermokraftmessung

Der gemessene Widerstand $\Delta U/\Delta I$ entspricht beim Zelltyp B dem Legierungswiderstand, da der Spannungsabfall durch die Zuleitungswiderstände der Tantalkonen bei Legierungsleitfähigkeiten unterhalb 1000 $(\Omega cm)^{-1}$ weniger als ein Promill des gemessenen Widerstandes beträgt.

Im Unterschied dazu wurden bei der Ganzmetallzelle separate Stromelektroden angeklemmt, so daß hier der Spannungsabfall entlang der Meßstrecke unter Ausschließung von Zuleitungswiderständen ermittelt wurde. Der gemessene Widerstand R_g ergibt sich bei der Ganzmetallzelle aus der Parallelschaltung der Widerstände der leeren Zelle R_z und der Legierung R_L :

(2) $$R_g^{-1} = R_z^{-1} + R_L^{-1}$$

Zur Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit σ der Legierung wurde bei beiden Zelltypen die Zellkonstante C aus der Länge der Meßstrecke l und dem Querschnitt A auf etwa ± 5 % genau berechnet ($C = l/A$):

(3) $$\sigma = C / R_L$$

Für den Zelltyp A ergibt sich eine Zellkonstante von 3,9 cm^{-1}; beim Typ B beträgt sie 40 cm^{-1}.

4.3 Messen der absoluten Thermokraft

Während zur Messung der Leitfähigkeit die Temperatur der flüssigen Legierung konstant sein soll,muß zur Erzeugung einer Thermospannung ein Temperaturgradient entlang der Meßstrecke eingestellt werden. Hierzu werden die beiden Schal-

ter in Abb. 5 in Stellung 1 gebracht.

Beim Zelltyp B stellt die Legierung zusammen mit den Platin-Referenzelektroden folgendes Thermoelement dar: $(Pt/Leg)_{T1}$ gegen $(Pt/Leg)_{T2}$. Für T1 ≠ T2 wird eine resultierende Spannung ΔU_{th} gemessen, wenn die absolute Thermokraft der Legierung S_L unterschiedlich ist von der absoluten Thermokraft des Platins S_{Pt}. Es gilt:

(4) $$\Delta U_{th} / \Delta T \equiv S_{exp} = S_L - S_{Pt} \,.$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß durch den Tantalkonus zwischen Platinelektrode und Legierung keine zusätzliche Thermospannung entsteht. Das wäre jedoch nur dann der Fall, wenn innerhalb des relativ kleinen Tantalkonus ein Temperaturgradient bestünde, was unwahrscheinlich ist.

Um die Absolutfehler der Thermoelemente (0,5 % = 5 K bei 1000 °C) zu eliminieren, werden mehrere Temperaturgradienten (ΔT bis ca. $\pm$20 K) um eine mittlere Temperatur T herum eingestellt und die jeweils dazu gehörenden Spannungen ΔU_{th} abgelesen. Die Ausgleichsgerade dieser Meßpunkte ergibt S_{exp} bei der Temperatur T.

Für das Vorzeichen von S_{exp} wird folgende Regelung zugrundegelegt: Wenn am heißeren der beiden Platinschenkel das positivere Potential liegt, dann ist das Vorzeichen der gemessenen Thermokraft negativ.

Bei den Zellen des Typs A muß für die Auswertung der Thermokraft berücksichtigt werden, daß parallel zur Legierung

auch die Molybdänhülse dem Temperaturgradienten ausgesetzt ist. Die Thermospannungen der Molybdänzelle S_{Mo} und der Legierung S_L können als zwei parallelgeschaltete Spannungsquellen mit den Innenwiderständen R_Z bzw. R_L aufgefaßt werden. Aus dieser Parallelschaltung resultiert folgende Thermospannung:

$$(5) \qquad S_p = (S_L \cdot R_Z + S_{Mo} \cdot R_L) / (R_Z + R_L) .$$

Mit Platin als Referenzelektrode ergibt sich die experimentell gemessene Thermospannung zu:

$$(6) \qquad S_{exp} = S_p - S_{Pt} .$$

Gleichung (5) in (6) eingesetzt ergibt für die absolute Thermokraft der Legierung für den Zelltyp A:

$$(7) \qquad S_L = (S_{exp} + S_{Pt})(1 + R_L / R_Z) - S_{Mo} \cdot R_L / R_Z .$$

5. MESSERGEBNISSE UND FEHLERDISKUSSION

5.1 Magnetische Suszeptibilität

5.1.1 Systeme Cs-Bi und Cs-Sb

In Abbildung 6 sind die experimentellen Grammsuszeptibilitäten χ_g der acht untersuchten Konzentrationen des Systems Cs-Bi als Funktion der Temperatur dargestellt. Diese Kurven wurden aus den ausgeglichenen Meßwerten der leeren und der vollen Zelle erhalten. Das Symbol (I) hinter einigen Konzentrationsangaben bedeutet, daß diese Legierungen in derselben Zelle durch Nachfüllen von Wismut gemessen wurden. Der Suszeptibilitätsverlauf der festen Verbindungen bzw. im Zweiphasengebiet unterhalb der Liquidustemperaturen ist gestrichelt dargestellt (siehe weiter unten). In Abb. 7 ist χ_g der flüssigen Cs-Bi Legierungen als Funktion der Konzentration für 650°C und 750°C aufgetragen. Die gestrichelte Linie gibt die lineare Interpolation zwischen den Randkomponenten wieder, wobei χ_g für Wismut etwas oberhalb des Schmelzpunktes der Literatur (L17)entnommen wurde.
Das System Cs-Sb wurde bis 60 at% Antimon untersucht. Abb. 8 zeigt den Suszeptibilitätsverlauf für zwölf verschiedene Konzentrationen als Funktion der Temperatur bis teilweise über 900°C. Das Sternsymbol hinter einigen Konzentrationsangaben kennzeichnet solche Legierungen, die zu Beginn die-

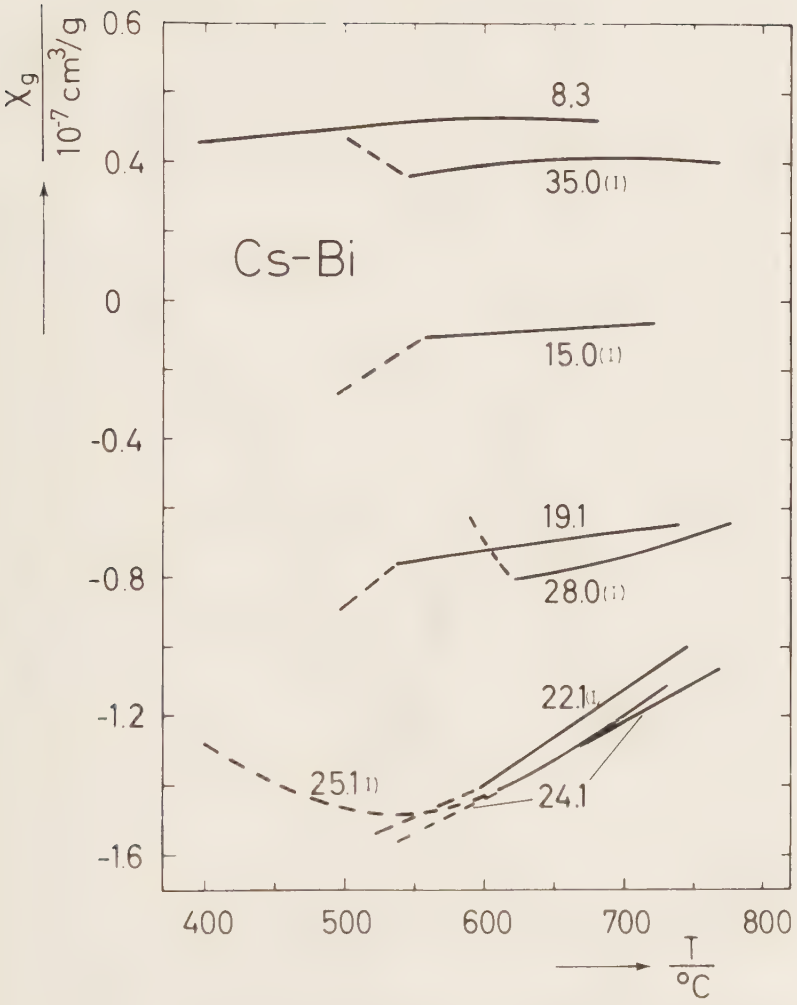

Abb. 6 Ausgeglichene Meßwerte der Grammsuszeptibilität des Legierungssystems Cs-Bi als Funktion der Temperatur (Konzentrationsangaben in at% Bi)

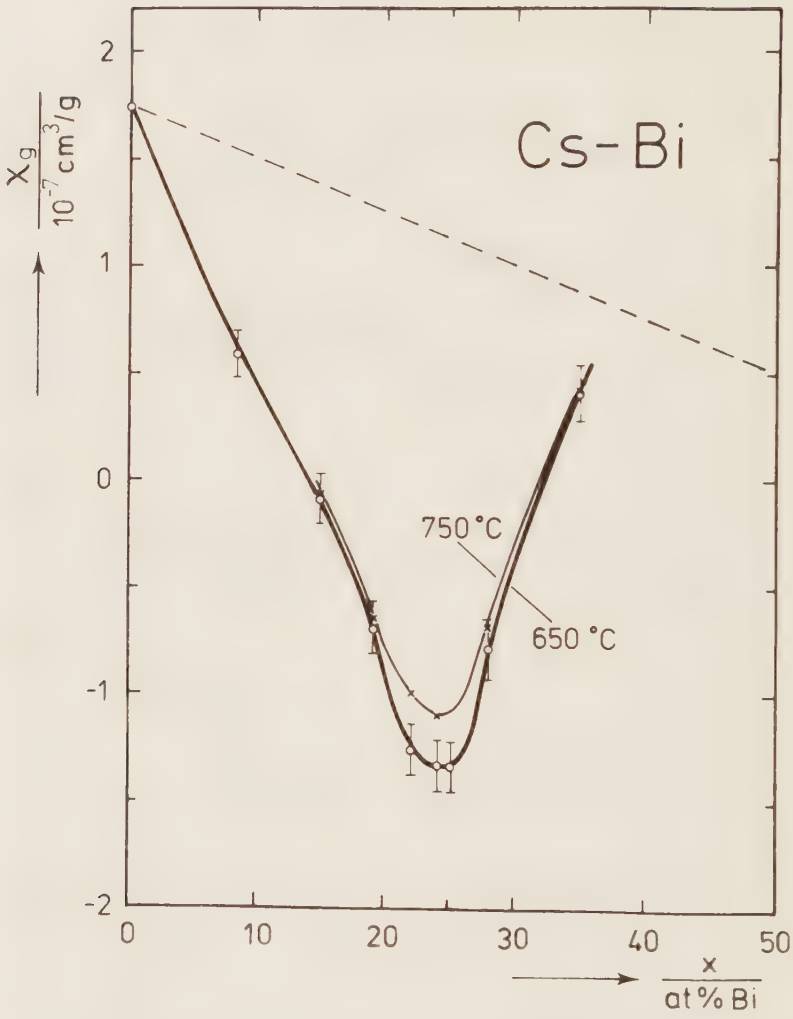

Abb. 7 Konzentrationsabhängigkeit der Grammsuszeptibilität der flüssigen Cs-Bi-Legierungen

ser Arbeit in einer Anordnung gemessen wurden, bei der der magnetische Schwerpunkt der leeren Zelle im Kraftmaximum des Magnetfeldes lag. Dieser Schwerpunkt liegt deutlich oberhalb der Legierung, beim Zelltyp A etwa auf Höhe der Dichtkante. Wenn nun in der flüssigen Legierung größere Dichteänderungen als Funktion von Temperatur und Konzentration auftreten, so kann daraus eine etwas verfälschte Suszeptibilität resultieren, da sich die Flüssigkeitshöhe in einem Gebiet bewegt, in dem die Kraftwirkung bis zu ca. 3% variiert (siehe unter 4.1.1). Später wurden die Meßzellen so im Magnetfeld positioniert, daß der Legierungsmeniskus ungefähr im Kraftmaximum lag. Damit wurde diese Fehlermöglichkeit kleiner.

In Abb. 9 wird die Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität des Systems Cs-Sb für drei Temperaturen gezeigt, wobei die maximal möglichen Fehler, die im nächsten Abschnitt abgeschätzt werden, mit eingezeichnet sind.

Auch unterhalb der jeweiligen Liquidustemperaturen wurden beim Abkühlen der Legierungen weitere Meßpunkte aufgenommen. Die Suszeptibilität im Mehrphasengebiet ist jedoch bei manchen Konzentrationen nicht einfach zu interpretieren, da verschiedene Effekte überlagert sein können, wie z.B. Unterkühlung von Phasen, Einfluß der Kristallgröße auf die Suszeptibilität sowie Phasenumwandlungen.

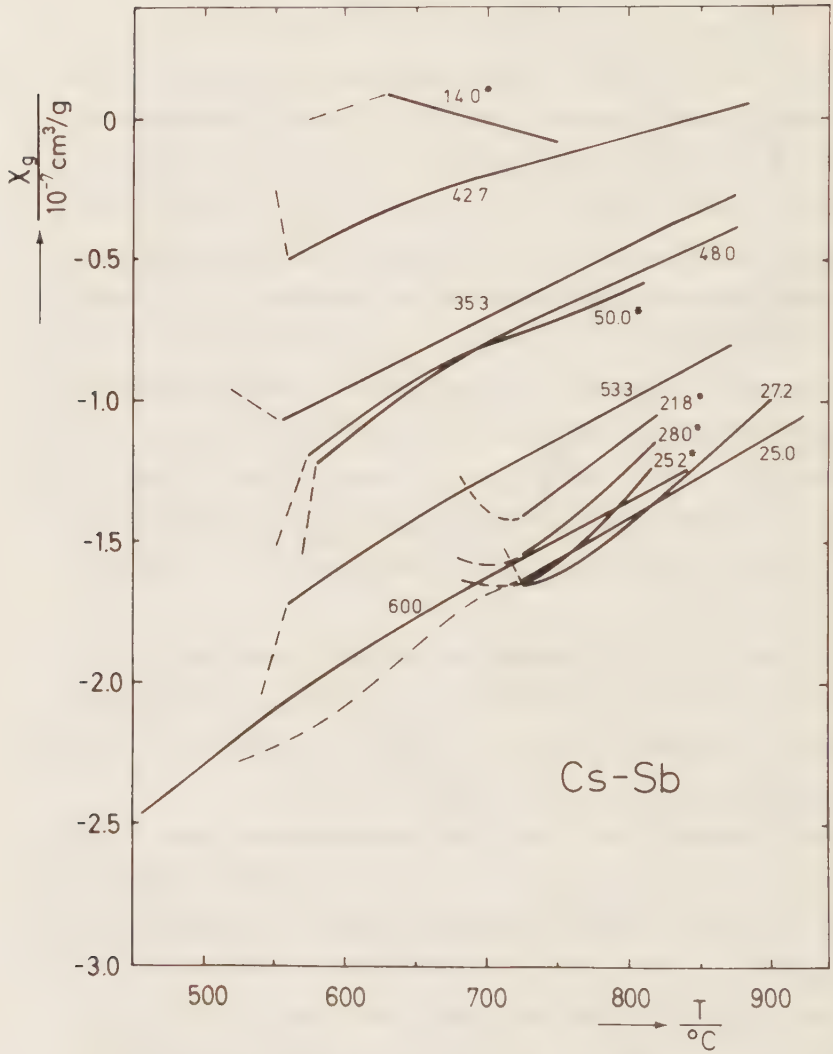

Abb. 8 Ausgeglichene Meßwerte der Grammsuszeptibilität des Legierungssystems Cs-Sb als Funktion der Temperatur (Konzentrationangaben in at% Sb)

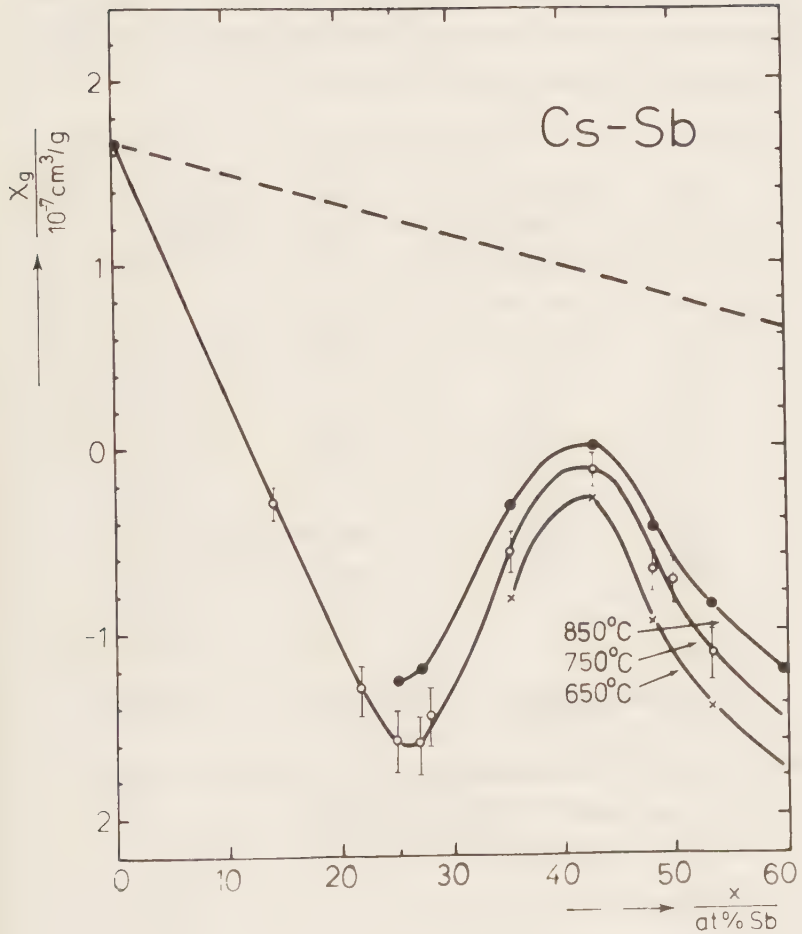

Abb. 9 Konzentrationsabhängigkeit der Grammsuszeptibilität der flüssigen Cs-Sb-Legierungen

Die Werte bei Raumtemperatur werden in Tabelle 1 aufgeführt. Bemerkenswert ist die sehr gute Übereinstimmung des Wertes für reines Cs mit dem aus der Literatur (L18)

x at%Bi	χ_g (20°C) $10^{-6}cm^3/g$	x at%Sb	χ_g (20°C) $10^{-6}cm^3/g$
0	+0,220	14,0	-0,025
8,3	+0,054	21,9	-0,160
15,0	-0,071	25,3	-0,233
19,1	-0,117	27,2	-0,258
22,1	-0,221	28,0	-0,240
24,1	-0,230	35,3	-0,173
25,1	-0,027	42,7	+0,257
28,0	+0,120	48,0	-0,198
35,0	+0,272	50,0	-0,277
		53,3	-0,315
		60,0	-0,322

Tabelle 1: Grammsuszeptibilitäten der Cs-Bi-und Cs-Sb-Legierungen bei Raumtemperatur

5.1.2 Systeme Cs-Au und Cs-CsJ

In Abbildung 10 ist der Verlauf der Grammsuszeptibilität der elf Cs-Au-Legierungen als Funktion der Temperatur dargestellt. Das Abknicken der Suszeptibilität beim Übergang

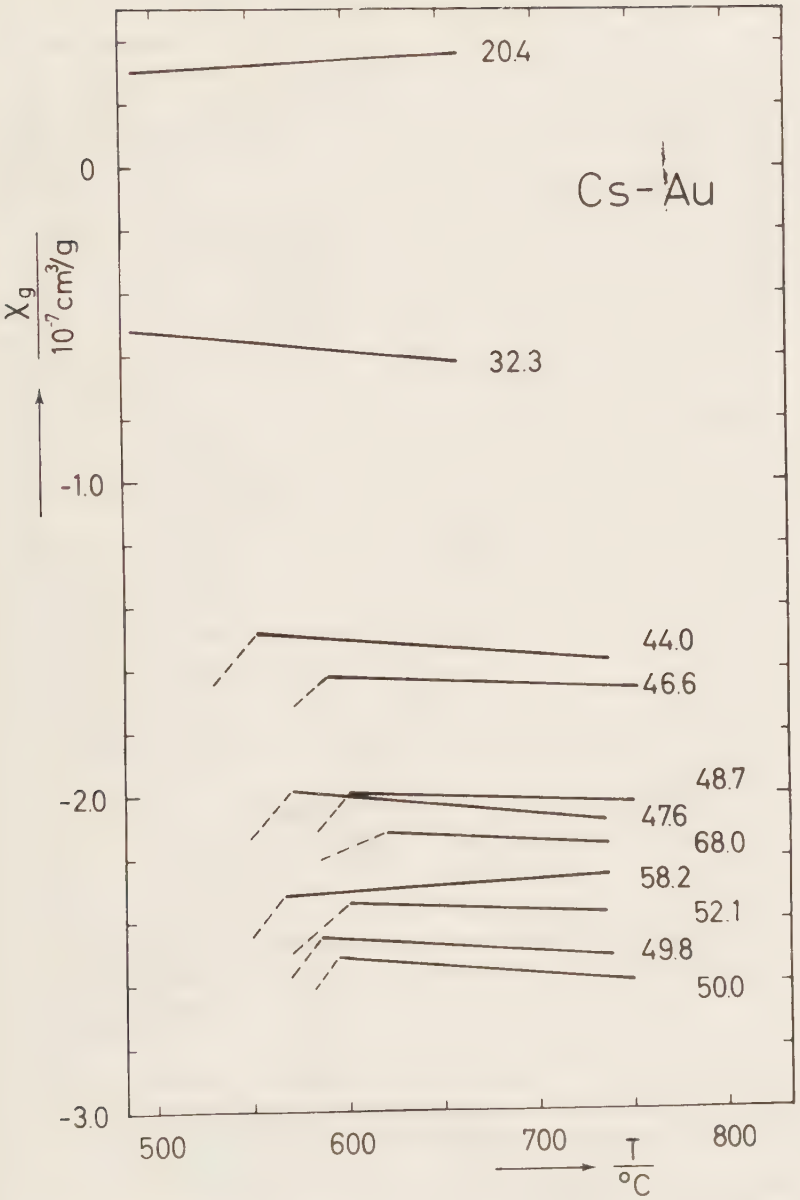

Abb. 10 Ausgeglichene Meßwerte der Grammsuszeptibilität des Legierungssystems Cs-Au als Funktion der Temperatur (Konzentrationsangaben in at% Au)

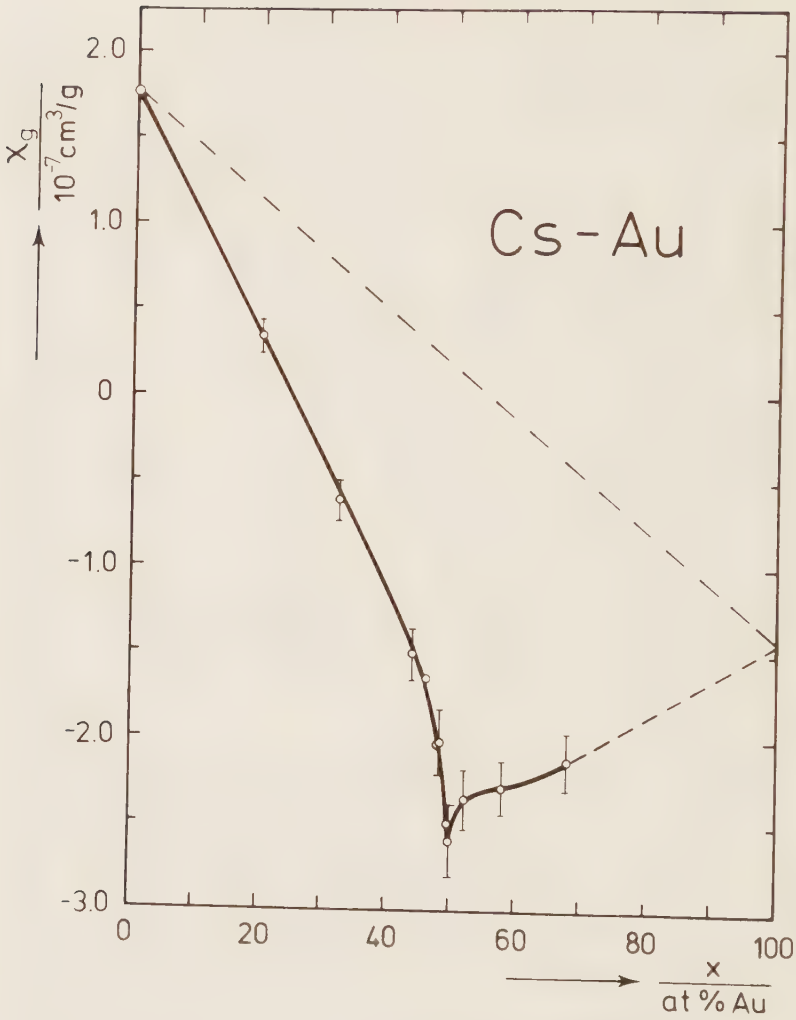

Abb. 11 Konzentrationsabhängigkeit der Grammsuszeptibilität der flüssigen Cs-Au-Legierungen

ins Zweiphasengebiet bei der jeweiligen Liquidustemperatur ist gestrichelt gezeichnet.

In Abb. 11 wird die Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität des Systems Cs-Au gezeigt. Der χ-Wert für das reine Gold wurde der Literatur (L19)entnommen. Bei der Untersuchung dieses Systems interessierte besonders der genaue Verlauf von χ_g in der Nähe der stöchiometrischen 1:1 - Verbindung, um einen quantitativen Vergleich mit dem System Cs-CsJ bei kleinem Cäsium-Überschuß zu ermöglichen.

Die Grammsuszeptibilitäten der Cs-Au Legierungen bei Raumtemperatur werden in Tabelle 2 angegeben, wobei gleiche Buchstaben hinter den Konzentrationswerten bedeuten, daß diese Legierungen in einer Meßreihe durch Nachfüllen von Gold untersucht wurden.

x at%Au		χ_g (20°C) $10^{-6}cm^3/g$	x at%Au		χ_g (20°C) $10^{-6}cm^3/g$
0	B	+0,22	48,7	C	-0,23
20,4	B	+0,05	49,8	A	-0,26
32,3	A	-0,11	50,0	C	-0,26
44,0	A	-0,22	52,1	B	-0,24
46,6	C	-0,22	58,2	B	-0,21
47,6	A	-0,25	68,0	B	-0,19

Tabelle 2: Grammsuszeptibilitäten der Cs-Au-Legierungen bei Raumtemperatur

Beim System Cs-CsJ wird auf die graphische Darstellung der Meßwerte χ_g (T) verzichtet, da bei den sechs gemessenen Konzentrationen die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität innerhalb der Fehlergrenzen Null war. Der prinzipielle Verlauf, besonders die Unstetigkeiten der Rohmeßwerte Δm (T) bei den Liquidustemperaturen, wird in Abb. 4 deutlich wiedergegeben. Die Konzentrationsabhängigkeit $\chi_g(x)$ wird im nächsten Abschnitt diskutiert. In Tabelle 3 werden die Suszeptibilitäten für die verschiedenen Konzentrationen des Systems Cs-CsJ angegeben. Das Symbol $\mathfrak{X}$ bedeutet dabei den Überschuß an Cäsium in Atomprozent, der dem CsJ zugesetzt wird.

x / at%J	$\mathfrak{X}$ / at%Cs	$-\chi_g$(650°C) / $10^{-6}cm^3/g$	$-\chi_g$(20°C) / $10^{-6}cm^3/g$
42,80 ±0,12	25,1	0,240	0,263
47,23 ±0,10	10,5	0,297	0,312
49,04 ±0,08	3,9	0,324	0,331
49,32 ±0,05	2,7	0,331	0,334
49,85 ±0,02	0,6	0,343	0,340
50,00	0,0	0,347	0,340

Tabelle 3: Grammsuszeptibilitäten χ_g des Systems Cs-CsJ

Für reines CsJ bei Raumtemperatur wird in der Literatur (L20) $\chi_g = -0{,}318 \cdot 10^{-6} cm^3/g$ angegeben. Die Abweichung gegenüber dem Meßwert in Tabelle 3 beträgt ca. 7%.

5.1.3 Fehlerbetrachtung

Der Fehler der Suszeptibilitäten χ_g setzt sich aus Beiträgen der Magnetfeldgröße $H \cdot dH/dz$, der Einwaagemasse m_L und der Kraftbestimmung durch $\Delta m'(x,T)$ zusammen. Für die Grammsuszeptibilität gilt (vgl. Kapitel 2.1):

$$\chi_g\,(T,x) = \frac{\Delta m'\,(T,x) \cdot g}{m_L \cdot H \cdot dH/dz}$$

Die Magnetfeldkonstante $H \cdot dH/dz$ ist mit einer Unsicherheit von etwa $\pm 5\%$ behaftet. Fehlerquellen sind zum einen die Eichproben-Fehler, zum anderen die Änderung von $H \cdot dH/dz$ über die Höhe der Legierung (siehe unter 4.1.1).
Die Ungenauigkeit der Legierungsmasse m_L ist mit etwa ± 1mg pro Füllvorgang anzunehmen und kommt durch das unter 4.1.2 beschriebene Einwiegen der Legierungskomponenten zustande. Selbst bei mehrfachem Nachfüllen bleibt der dadurch verursachte Fehlerbeitrag unter 0,5% bei Einfüllmengen von ca. 1 g. Die Unsicherheit der Kraftwirkung der Legierung $\Delta m'$ wird durch drei Fehlerbeiträge bestimmt: a) Reproduzierbarkeit von $\Delta m'$, b) Temperaturfehler, c) Konzentrationsfehler.
Zu a: Die Reproduzierbarkeit der direkten Meßgröße Δm beträgt im Mittel ca. $\pm 20\ \mu g$. Da jedoch $\Delta m'$ die Differenz aus zwei Messungen darstellt, resultiert daraus eine Unsicherheit von $\pm 40\ \mu g$ (bei Magnetfeldeinstellung C), was für alle Legierungen einem Fehler von ca. $\pm 2 \cdot 10^{-9} cm^3/g$ entspricht.

Zu b: Da die Meßeffekte der leeren Zellen nahezu temperaturunabhängig sind, wirkt sich der absolute Temperaturfehler von ±20 K nur bei solchen Legierungskonzentrationen aus, deren Suszeptibilitäten stark temperaturabhängig sind. So beträgt dieser Fehler für die Legierungen zwischen 20 und 30 at% Sb etwa $\pm 5 \cdot 10^{-9} cm^3/g$; für die übrigen Konzentrationen dieses Systems sowie für die Cs-Bi-Legierungen zwischen 22 und 28 at% Bi etwa $\pm 3 \cdot 10^{-9} cm^3/g$.

Zu c: Das System Cs-CsJ ausgenommen, läßt sich ein mittlerer Konzentrationsfehler von etwa ±0,2 at% abschätzen. Diese Unsicherheit von 0,2 at% verursacht nur in solchen Konzentrationsbereichen einen nennenswerten Fehlerbeitrag zur Suszeptibilität, in denen χ_g stark konzentrationsabhängig ist. Für die Legierungen der Systeme Cs-Bi und Cs-Sb beträgt dieser Fehler in den konzentrationsabhängigen Bereichen (siehe Abb. 7 und 9) etwa $\pm 3 \cdot 10^{-9} cm^3/g$. Durch die starke Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität von Cs-Au in der Nähe von 50 at% Gold bedingt, ergibt sich in diesem Bereich ein $\Delta\chi_g$ von $\pm 6 \cdot 10^{-9} cm^3/g$; für die übrigen Cs-Au-Legierungen läßt sich ein Fehler von $\pm 3 \cdot 10^{-9} cm^3/g$ abschätzen.

Der Gesamtfehler bei jeder Legierung wurde durch Addition der oben aufgeführten Einzelfehler ermittelt und in die Abbildungen 7, 9 und 11 als Fehlerbalken eingezeichnet.

Für die Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit von χ_g ist jedoch der maximale Absolutfehler von geringer Bedeu-

tung. Die Relativfehler derjenigen Messungen, die innerhalb einer Meßreihe gemacht wurden, sind um den Fehlerbeitrag von $H \cdot dH/dz$ kleiner als der eben diskutierte maximale Absolutfehler und werden in erster Linie durch die Konzentrationsungenauigkeit und die Reproduzierbarkeit von $\Delta m'$ bestimmt. Diese Relativfehler wurden für die beiden höchsten Cs-Konzentrationen des Systems Cs-CsJ zu etwa 2%, für die kleineren Konzentrationen zu 1%, abgeschätzt.

5.2 Elektrische Leitfähigkeit

5.2.1 Meßergebnisse der Systeme Cs-Bi und Cs-Sb

Die Abb.12 und 13 zeigen die gemessenen Leitfähigkeiten der flüssigen Legierungen als Funktion der Temperatur im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 50 at% Wismut bzw. Antimon. Mit dem Symbol B sind diejenigen Meßkurven gekennzeichnet, die mit Zelltyp B gemessen wurden. Die anderen Konzentrationen wurden mit der Ganzmetallzelle des Typs A gemessen. Zusätzlich sind die Leitfähigkeiten von reinem Wismut bzw. Antimon - der Literatur (L21, L22) entnommen - in die jeweiligen Diagramme eingezeichnet. Die beim Abkühlen erhaltenen Meßpunkte sind mit eingekreisten Symbolen gekennzeichnet. Aufheiz- und Abkühlwerte stimmen meist innerhalb weniger Prozent überein.

Der Übergang von der homogenen Flüssigkeit ins Zweiphasen-

gebiet beim Erreichen der jeweiligen Liquidustemperatur zeigt sich in einer Unstetigkeit im $\sigma(T)$- Verlauf. Die Abweichung dieser "Knicktemperaturen" von den entsprechenden Liquidustemperaturen - aus (L9) - ist meist kleiner als 10 K.

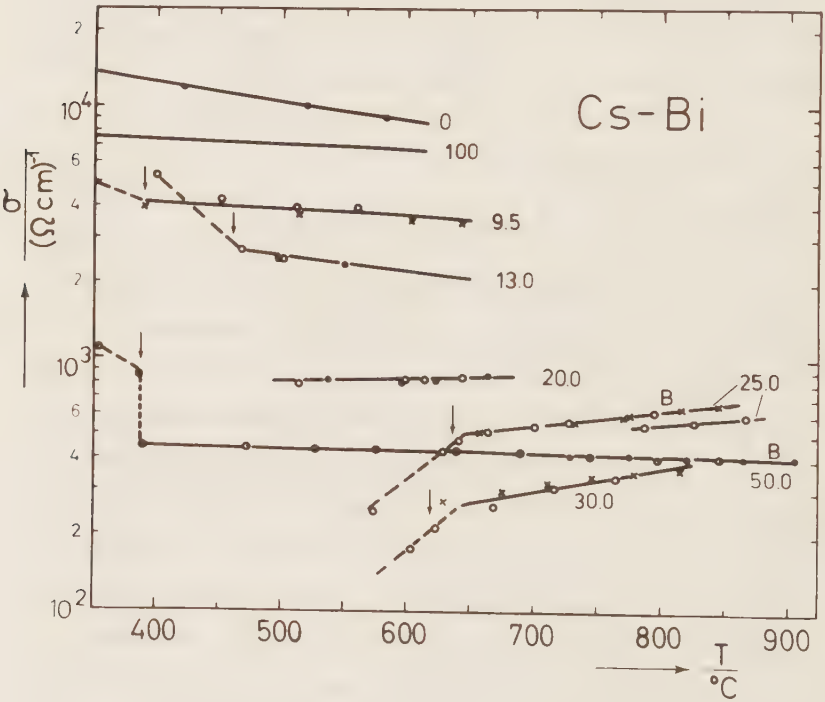

Abb. 12 Meßwerte der elektrischen Leitfähigkeit des Legierungssystems Cs-Bi als Funktion der Temperatur (Konzentrationsangaben in at% Bi; die Pfeile kennzeichnen die Liquidustemperaturen nach (L9))

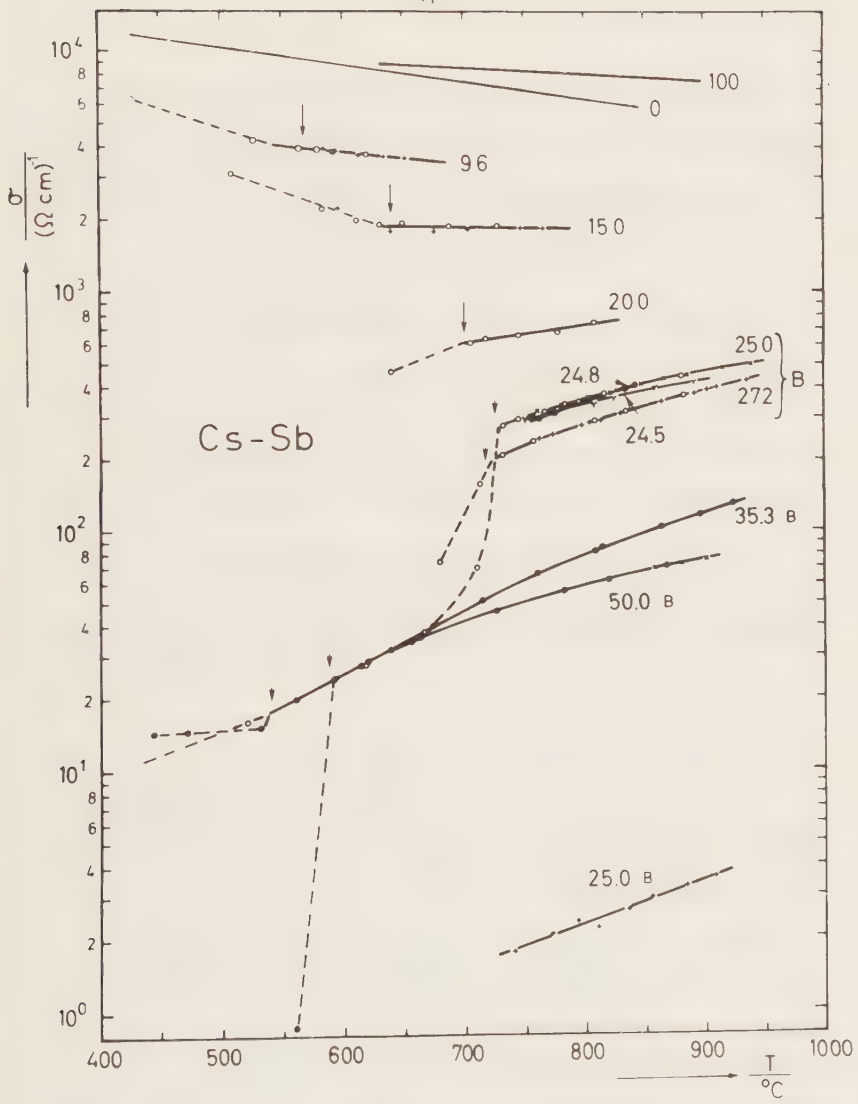

Abb. 13 Meßwerte der elektrischen Leitfähigkeit des Legierungssystems Cs-Sb als Funktion der Temperatur (Konzentrationsangaben in at% Sb; die Pfeile kennzeichnen die Liquidustemperaturen nach (L 9))

Wie aus Abb. 13 zu entnehmen ist, wurden mehrere Messungen in der Nähe von 25 at% Sb durchgeführt. Für die stöchiometrische Zusammensetzung Cs_3Sb liegen eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen am Festkörper vor, die auf typisch halbleitendes Verhalten hindeuten. Deshalb wurde auch für die Flüssigkeit ein scharfes Leitfähigkeitsminimum vermutet. Tatsächlich wurden bei einer Messung bei 25 at% Sb extrem niedrige Leitfähigkeiten von etwa 2 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ im Flüssigen beobachtet. Zwei Versuche, diese kleine Leitfähigkeit zu reproduzieren (24,8 und 25,0 at% Sb), erbrachten jedoch um zwei Größenordnungen höhere Leitfähigkeiten. Eine mögliche Erklärung dieser Diskrepanz wird im anschließenden Abschnitt unter Einbeziehung der anderen Meßgrößen gegeben.

5.2.2 Fehlerbetrachtung

Der relative maximale Gesamtfehler der Leitfähigkeit setzt sich aus den Beiträgen der Fehler der einzelnen Meßparameter wie folgt zusammen:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{1}{\sigma}\left[\left|\frac{d\sigma}{dC}\right|\Delta C + \left|\frac{d\sigma}{dR_L}\right|\Delta R_L + \left|\frac{d\sigma}{dT}\right|\Delta T + \left|\frac{d\sigma}{dx}\right|\Delta X\right]$$

Der relative Fehler der Zellkonstanten C wurde im Kapitel 4.2 schon zu ca. $\pm$5% angegeben. Im Vergleich dazu kann die Temperaturabhängigkeit von C vernachlässigt werden.
Der maximale Absolutfehler der verwendeten Thermoelemente

wird vom Hersteller (F11) mit 0,5% angegeben. Dieser Temperaturfehler ΔT wirkt sich bei der 35 at% Sb-Cs-Legierung wegen der großen Temperaturabhängigkeit von σ am stärksten aus und ergibt hier einen Fehler in der Leitfähigkeit von 5%.

Der Fehler in der Leitfähigkeit, der durch die Konzentrationsungenauigkeit Δx zustande kommt, hängt stark von der Konzentration ab. Er beträgt - abgesehen von der Diskrepanz bei 25 at% Sb - im Maximum etwa 3%, was einer Konzentrationsunsicherheit durch die Einwaage von etwa $\pm$0,2 at% entspricht.

Mit 1% ist beim Zelltyp B der Fehler der Leitfähigkeit anzugeben, der aus der Unsicherheit des gemessenen Legierungswiderstandes $R_L = \Delta U/\Delta I$ resultiert. Der Meßstrom ΔI kann auf ca. 0,1% genau angegeben werden. Der Meßfehler des Spannungsabfalls ΔU beträgt etwa 1% und kommt durch die Schreiberungenauigkeit zustande.

Bei der Ganzmetallzelle wird der Legierungswiderstand durch Differenzbildung erhalten: wenn der Widerstand der leeren und der gefüllten Zelle auf jeweils 10 $\mu\Omega$ genau gemessen wird, so resultiert daraus bei einer Legierungsleitfähigkeit von 500 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ und einem Widerstand der leeren Zelle von 1600 $\mu\Omega$ ein maximaler Fehler in der Legierungsleitfähigkeit von 8%.

Die Addition der einzelnen Fehlerbeiträge ergibt für Le-

gierungen, die mit dem Zelltyp A untersucht wurden, einen relativen maximalen Fehler von nahezu 20%, beim Zelltyp B etwa 15%. Für das reine Cäsium kann mit Literaturwerten verglichen werden (L23). Die Übereinstimmung ist innerhalb der Fehlergrenzen gut.

5.3 Absolute Thermokraft

5.3.1 Meßergebnisse der Systeme Cs-Bi und Cs-Sb

An beiden Systemen wurde simultan zur elektrischen Leitfähigkeit die absolute Thermokraft S im Bereich zwischen 0 und 50 at% Wismut bzw. Antimon gemessen.
Die Abb. 14a und 14b zeigen die S-Werte der flüssigen Legierungen als Funktion der Konzentration für verschiedene Temperaturen. Da zwischen 30 und 50 at% Bi keine weiteren Meßpunkte aufgenommen wurden, ist dort der mögliche Verlauf der Thermokraft gestrichelt angedeutet. Beim System Cs-Sb ist für die niedrigste Temperatur der Verlauf von S teilweise gestrichelt eingezeichnet, da in diesem Konzentrationsbereich die Liquidustemperaturen oberhalb 650°C liegen. Die Thermokraftwerte der flüssigen Metalle Wismut und Antimon sind nicht in die Abb. 14 eingezeichnet. Sie betragen für Bi -0,7 μV/K (L24) und für Sb 0 μV/K (L25).
Beim Abkühlen der flüssigen Legierungen auf die jeweiligen Liquidustemperaturen konnte immer eine abrupte Änderung der

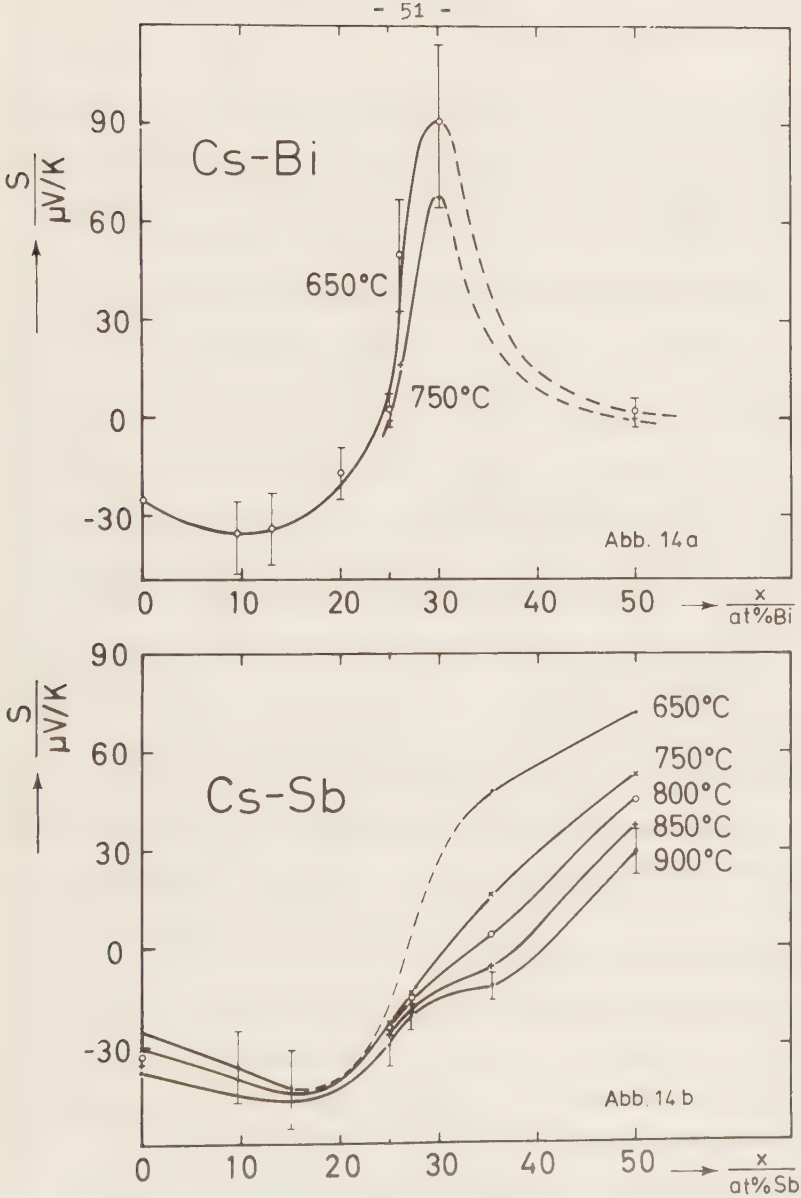

Abb. 14 Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der absoluten Thermokraft der flüssigen Systeme Cs-Bi (Abb. 14a) und Cs-Sb (Abb. 14b)

Thermokraft beobachtet werden. Diese so ermittelten Liquidustemperaturen stimmen mit denen aus den Phasendiagrammen (L9) innerhalb weniger Grad überein. Die Thermokraftwerte bei einigen K unterhalb Liquidus sind in Tabelle 4 aufgeführt.

x at%Sb	T °C	S µV/K	x at%Bi	T °C	S µV/K
25,0	710	220			
27,2	685	120	25,0	575	70
35,3	440	128	50,0	362	-1
50,0	511	566			

Tabelle 4: Absolute Thermokraft der Cs-Bi-und Cs-Sb-Legierungen einige K unterhalb Liquidus

5.3.2 Fehlerbetrachtung

Der maximale Gesamtfehler der absoluten Thermokraft S_L der Legierung resultiert aus den Unsicherheiten folgender Größen: 1) Experimentell gemessene Thermokraft S_{exp}; 2) Thermokraft der Referenzelektroden S_{Pt} und S_{Mo}; 3) Konzentrationsungenauigkeit; 4) bei der Ganzmetallzelle trägt das Widerstandsverhältnis R_L / R_Z zusätzlich zum Gesamtfehler bei. Die entsprechenden Beziehungen für die Thermokraft wurden in Abschnitt 4.3 angegeben. Wie dort schon erwähnt, wird die experimentelle Thermokraft aus der Steigung der Wertepaare $\Delta U_{th} / \Delta T$ ermittelt, um den Absolutfehler der Thermoelemente zu eliminieren. Eine Unsicherheit in der Temperatur

von 1 K, die hauptsächlich aus dem Fehler des Schreibers resultiert, ergibt in der Steigung und damit in S_{exp} einen Fehler von ca. 10%. Dieser Wert beinhaltet die Ungenauigkeit in ΔU_{th} von ca. 1%.

Die Thermokräfte der Referenzmaterialien Platin und Molybdän wurden der Literatur (L26) entnommen. Diese Werte sind auf etwa 1 bis 2 µV/K genau.

Der dritte Fehlerbeitrag zu S_L ist durch die Konzentrationsunsicherheit von etwa ±0,2 at% gegeben. Wie Abb. 14 zeigt, kann dieser Fehler wegen der starken Konzentrationsabhängigkeit etwa ± 7 µV/K im Bereich zwischen 25 und 30 at% Bi betragen. Für die anderen Konzentrationen beider Systeme ist dieser Fehlerbeitrag mit etwa 1 bis 2 µV/K anzugeben.

Für Messungen mit dem Zelltyp A geht in die Berechnung der Legierungsthermokraft das Widerstandsverhältnis R_L / R_Z ein. Unter Punkt 5.3.2 wird der Fehler in R_L, der aus der Parallelmessung mit der Molybdänzelle resultiert, zu etwa 8% abgeschätzt. Da der Fehler in R_Z etwa 1% beträgt, weist das Widerstandsverhältnis R_L / R_Z eine Ungenauigkeit von rund 10% auf. In Abb. 14 ist die Summe der einzelnen Fehlerbeiträge bei den verschiedenen Konzentrationen eingezeichnet.

6. DISKUSSION

6.1 Metallisches-Nichtmetallisches Verhalten der flüssigen Legierungen: Qualitativer Vergleich

Bei den meisten festen und flüssigen binären Legierungen aus metallischen Komponenten werden mehr oder weniger starke Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten beobachtet, und zwar sowohl in den thermodynamischen Größen,wie z.B. Exzeßvolumen, Mischungsenthalpie und Aktivität - siehe z.B.(L27)-, als auch in den elektronischen Eigenschaften (L28). Im festen Zustand findet man bei einigen dieser Systeme in der Nähe bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzungen stabile Phasen, die in typisch nichtmetallischen Strukturen kristallisieren. Die bekanntesten Beispiele sind zum einen die überwiegend kovalent gebundenen Halbleiter, wie z.B. InSb und GaAs; zum anderen sind die Zintlphasen zu nennen, für die ein heteropolarer Bindungstyp vorgeschlagen wird (L29). Während für den kristallinen Festkörper eine scharfe Unterscheidung von metallischen und nichtmetallischen Zuständen z.B. im Rahmen des Bändermodells möglich ist, sind diese verschiedenen Bereiche in flüssigen ungeordneten Phasen nicht scharf voneinander abzugrenzen. Wesentliches Merkmal des Metall-Nichtmetall-Übergangs in fluiden Systemen ist, daß hier der Übergang bei Änderung einer thermodynamischen Variablen wie Dichte, Temperatur oder Zusammensetzung kontinuierlich verläuft (L30).

Ein Hauptinteresse dieser Arbeit ist es, den Einfluß unterschiedlicher nichtmetallischer Wechselwirkungen in flüssigen Legierungen auf die elektronischen Eigenschaften zu studieren. Bevor dies in den folgenden Abschnitten genauer diskutiert wird, soll zunächst versucht werden, im Rahmen der existierenden Modelle für ungeordnete Systeme die unterschiedlichen Merkmale von metallischen und nichtmetallischen Zustandsbereichen zu skizzieren.

Eine vergleichsweise einfache Unterscheidungsmöglichkeit bietet hier die elektrische Leitfähigkeit σ . Nach den Modellvorstellungen von Mott (L31,L32) kann ihr Verhalten in drei Bereiche eingeteilt werden.

a) Metallische Leitung: das Modell fast freier Elektronen ist anwendbar; die Gültigkeitsgrenze dieses Modells ist spätestens dann erreicht, wenn die mittlere freie Weglänge Λ der Elektronen und der mittlere interatomare Abstand a vergleichbar groß sind. Die Leitfähigkeit sollte hier einen Wert von ca. $10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$ erreichen. Diese Vorhersage stimmt gut mit dem experimentell beobachteten Verhalten und den theoretischen Berechnungen nach dem Ziman-Modell überein - siehe z.B. (L33,L34).

b) Übergangsgebiet Metall-Nichtmetall: im Bereich von σ zwischen 10^3 und 10^2 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ wird im Mott-Modell ein diffusiver Transportmechanismus angenommen. Hierbei sollte die Leitfähigkeit proportional dem Quadrat der Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante $N(E_F)$ sein.

c) Nichtmetallische Leitung: für Leitfähigkeitswerte unterhalb von ca. $10^2 \Omega^{-1}cm^{-1}$ wird angenommen, daß wegen der Unordnung in diesen Systemen die Zustände um E_F herum lokalisiert sein können, was zur Ausbildung einer Pseudolücke in der Zustandsdichte führen sollte. Deshalb sind für fluide Systeme bei höheren Temperaturen thermisch aktivierte Prozesse für den Transport dominierend. Der Metall-Nichtmetall-Übergang wäre in diesem Fall vom Mott-Anderson-Typ (L35).
In der Literatur werden weitere Modelle zur Beschreibung des Metall-Nichtmetall-Übergangs in fluiden Systemen diskutiert. Dies sind das von Enderby und Mitarbeitern (L36,L37) bevorzugte Modell der Pseudobinären Legierungen, sowie das Percolationsmodell. Enderby nimmt an, daß sich ein Legierungssystem (wie z.B. Tl-Te oder Mg-Bi) in der Nähe einer stöchiometrischen Zusammensetzung, bei der die Leitfähigkeit ein Minimum hat, aus einer molekularen Komponente (Tl_2Te bzw. Mg_3Bi_2) und einer metallischen Komponente zusammensetzt.
Die Percolationstheorien gehen davon aus, daß im nichtmetallischen Zustandsgebiet geringe Metallmengen clusterartig in einer halbleitenden Matrix vorliegen. Bei größeren Metallkonzentrationen bilden sich Kanäle zwischen diesen metallischen Inseln aus, die sich über die gesamte makroskopische Probe erstrecken können. Der Metall-Nichtmetall-Übergang sollte dann bei einem bestimmten Verhältnis der Konzentrationen von metallischen zu nichtmetallischen Bereichen einsetzen (L38,L39).

Wenn die oben gegebene Unterteilung in metallische und nichtmetallische Bereiche anhand der elektrischen Leitfähigkeit zugrunde gelegt wird, so zeigen die in dieser Arbeit untersuchten Legierungssysteme deutliche Abweichungen vom metallischen Verhalten in der Nähe der 1:1-Zusammensetzungen; bei den Systemen Cs-Sb und Cs-Bi trifft dies auch für die 3:1-Zusammensetzungen zu. In jedem Fall liegen die Leitfähigkeiten in der Nähe dieser Konzentrationen deutlich unter $10^3\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ (siehe Abb.17). Für flüssiges $Cs_{0,5}Au_{0,5}$ haben Schmutzler et al (L40) eine Leitfähigkeit von ca. $5\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ und einen Temperaturkoeffizienten $d(\ln\sigma)/dT = 3{,}5\cdot10^{-3}\ K^{-1}$ beobachtet. Dagegen liegen die kleinsten σ-Werte für $Cs_{0,5}Sb_{0,5}$ bei $25\,\Omega^{-1}cm^{-1}$, und für $Cs_{0,5}Bi_{0,5}$ deutlich höher bei ca. $400\,\Omega^{-1}cm^{-1}$. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der $Cs_{0,5}Sb_{0,5}$-Legierung ist vergleichbar mit der des $Cs_{0,5}Au_{0,5}$, dagegen ist für die $Cs_{0,5}Bi_{0,5}$-Legierung $d(\ln\sigma)/dT$ etwa null.

Für die absolute Thermokraft wird ein deutlicher Unterschied zwischen den Systemen Cs-Sb und Cs-Bi einerseits und dem System Cs-Au andererseits beobachtet. Während für $Cs_{0,5}Au_{0,5}$ große Absolutwerte von S gefunden werden ($|S| \gtrsim 1000\ \mu V/K$ (L40)) und sein Vorzeichen in der Nähe dieser Zusammensetzung negativ bleibt, wird in der Nähe von $Cs_{0,75}Sb_{0,25}$ und $Cs_{0,75}Bi_{0,25}$ ein Vorzeichenwechsel beobachtet (s.Abb.14). Dieses Verhalten ist typisch für flüssige Halbleiter mit einem konzentrationsabhängigen n-p-Übergang (L41,L42,L43). In Abb.14a fällt noch die starke Temperaturabhängigkeit von S bei 50 at% Sb auf.

Auch in der magnetischen Suszeptibilität zeigen sich deutliche Unterschiede im Verhalten der flüssigen Cs-Au-Legierungen im Gegensatz zu den Systemen Cs-Sb und Cs-Bi. In der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzungen $Cs_{0,75}Sb_{0,25}$ und $Cs_{0,75}Bi_{0,25}$ wird eine starke Temperatur- und eine schwache Konzentrationsabhängigkeit von χ gemessen. Dagegen zeigt das Cs-Au-System ein umgekehrtes Verhalten: schwache Temperatur- und starke Konzentrationsabhängigkeit in der Nähe der 1:1-Verbindung. In keinem Fall sind die tiefen Minima der Suszeptibilität durch ein einfaches metallisches Bild zu erklären. Bei der folgenden Diskussion wird diesem unterschiedlichen nichtmetallischen Verhalten der untersuchten flüssigen Legierungen Rechnung getragen. Es sollen zuerst die nichtmetallischen Zustandsbereiche der Systeme Cs-Au und Cs-CsJ, sodann die von Cs-Sb und Cs-Bi getrennt behandelt werden. In einem späteren Abschnitt werden die metallischen Bereiche dieser Systeme gemeinsam diskutiert.

6.2 Nichtmetallische Zustände und chemische Bindung im flüssigen Cs - Au

Wie aus Abb.11 hervorgeht, ist die diamagnetische Abweichung der Suszeptibilität vom idealen Mischungsverhalten (gestrichelte Linie) für die äquiatomare Legierungszusammensetzung CsAu am größten. Die Suszeptibilität pro Mol CsAu beträgt $-84 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol und ist nahezu temperaturunabhängig - siehe Abb.10.

Als erstes soll versucht werden, aus diesem Verhalten von χ_m Aussagen über den Typ der chemischen Bindung der 1:1-Legierung zu gewinnen. Hierbei ist zunächst ein Wechsel im Bindungstyp von metallischer zu einer überwiegend ionischen bzw. kovalenten Bindung in Betracht zu ziehen. Typisch für überwiegend kovalent gebundene flüssige binäre Systeme ist jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit von χ, wie sie für die Systeme Tl-Te (L44), Ga-Te und In-Te (L45) gefunden wurde. Für das flüssige CsAu kann auf der anderen Seite der große Elektronegativitätsunterschied der beiden Metalle Cs und Au (EN_{Cs}=0,7; EN_{Au}=2,4 nach Pauling) als Hinweis für eine möglicherweise stark polare Bindung genommen werden. In diesem Fall müßte man die schwache Temperaturabhängigkeit von χ eher mit dem Verhalten fester und flüssiger Salze vergleichen, bei denen aufgrund des großen Energieabstandes von einigen eV zwischen Valenz- und Leitungsband kein Ladungsträgeranteil zu χ beiträgt, und deshalb χ nahezu temperaturunabhängig ist - siehe z.B. (L46,L53). Unter der Annahme, daß ein kompletter Ladungsübertritt vom elektropositiveren Cs zum stark elektronegativen Au stattfindet, sollte sich die molare Suszeptibilität χ_m nur aus den Werten der beiden Ionen Cs^+ und Au^- zusammensetzen. Von diesen Überlegungen ausgehend, wird aus der gemessenen Suszeptibilität ein Wert von $-48 \cdot 10^{-6} cm^3/mol$ für Au^- erhalten, wenn man für Cs^+ den Literaturwert von $-36 \cdot 10^{-6} cm^3/mol$ einsetzt (L47). Da für das Goldanion in der Literatur kein χ-Wert zum

Vergleich existiert, kann er aus einer Extrapolation der mit Au^- isoelektronischen Ionen (L48) Bi^{3+}, Pb^{2+} und Tl^+ zu (-50 ± 5) cm^3/mol abgeschätzt werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem oben genannten experimentellen Wert überein. Aufgrund dieser Betrachtungen wird für das flüssige CsAu eine überwiegend ionische Bindung vorgeschlagen, wobei kovalente Bindungsanteile wegen der möglicherweise hohen Polarisierbarkeit des Au^--Ions nicht ganz ausgeschlossen werden können.

Ein weiterer Beweis für ein ionisch gebundenes CsAu ist durch Migrationsexperimente erbracht worden (L49). Dabei konnte nachgewiesen werden, daß für den elektrischen Ladungstransport bei der 1:1-Zusammensetzung ausschließlich Ionen verantwortlich sind.Weiterhin wurde die Annahme einer großen Anregungsenergie für Elektronen vom Valenz- zum Leitfähigkeitsband durch optische Absorptionsmessungen bestätigt. Aus diesen Messungen wurde eine optische Energielücke von 1,3 eV ermittelt (L50).

Als nächstes soll der steile Suszeptibilitätsanstieg auf beiden Seiten der stöchiometrischen CsAu-Zusammensetzung diskutiert werden. Auf der goldreichen Seite wird in der Nähe der eutektischen Zusammensetzung (58,3 at% Au) ein Abflachen der Konzentrationsabhängigkeit von χ gefunden (Siehe Abb.11). Dies kann eventuell durch eine Änderung der mikroskopischen Struktur der Flüssigkeit in der Nähe des Eutektikums erklärt werden, ein Verhalten, das für binäre Systeme mit tief liegendem Eutektikum, wie z.B. im Ag-Ge-System, diskutiert wird (L51).

Wegen des überwiegend ionischen Bindungstyps des CsAu liegt es nahe, die nichtmetallischen Zustände auf der Cs-reichen Seite in Analogie zu den Modellen zu beschreiben, die für Metall-Salz-Schmelzen in der Literatur diskutiert werden (L52). Bisher existieren kaum Suszeptibilitätsmessungen an solchen Systemen; lediglich für Na-NaCl, Na-NaBr (L53) und K-KCl (L46) gibt es eine geringe Anzahl von Meßdaten. Um einen direkten Vergleich mit einem Metall-Salz-System durchführen zu können, das dem Cs-CsAu sehr ähnlich sein sollte, wurde in dieser Arbeit zusätzlich das System Cs-CsJ magnetisch untersucht. Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Polarisierbarkeiten von Au^- und J^- ähnlich groß sein dürften.
Zwei Modelle sollen im folgenden diskutiert werden, um die starke Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität der beiden Syteme Cs-CsAu und Cs-CsJ bei geringem Cs-Überschuß zu erklären (siehe Abb.15).
Beim Polaronen-Modell wird angenommen, daß das Valenzelektron des Überschußmetall-Atoms in einer Potentialmulde festgehalten wird, deren Durchmesser und Tiefe aus der Polarisierbarkeit der ionischen Flüssigkeitsmatrix resultieren - siehe z.B.(L35). Ähnliche Zustände sind in kristallinen Salzen bei den Farbzentren bekannt, wobei dort das Elektron eine Anionlücke besetzt (L54). Die Suszeptibilität pro Mol dieser ungepaarten s-Elektronen sollte gegeben sein durch (L12):

$$(8) \qquad \chi_e = N_A \left(\frac{g^2 \mu_B^2 \, 1/2(1/2+1)}{3\,kT} - \frac{e^2}{6\,m^* c^2} \langle r^2 \rangle \right) .$$

Dabei bedeutet N_A die Avogadrosche Konstante, μ_B das Bohrsche Magneton, g den Lande-g-Faktor, m^* die effektive Elektronenmasse und $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ den Bahnradius des Elektrons.

Ein zweites mögliches Modell geht davon aus, daß der Metallüberschuß atomar in der Salzschmelze gelöst wird, wobei der Orbitalradius des Valenzelektrons wegen der hohen Dielektrizitätskonstanten des ionischen Systems aufgeweitet wird. Für die Suszeptibilität dieser Valenzelektronen gilt formal die gleiche Beziehung, die für die F-Zentren angegeben wurde - Gleichung (8). Die gesamte molare Suszeptibilität χ_m läßt sich für beide Modelle nach Gleichung (9) berechnen:

$$(9) \qquad \chi_m = x_{Cs} \left(\chi_{Cs^+} + \chi_e \right) + \left(1 - x_{Cs} \right) \chi_{CsX}$$

Dabei bedeuten x_{Cs} den Molenbruch des Überschusses an Cs, χ_{Cs^+} die molare Suszeptibilität des Cs^+ ($-36 \cdot 10^{-6} cm^3/mol$) χ_{CsX} ist der gemessene χ-Wert pro Mol der 1:1-Verbindung CsAu bzw. CsJ.

Da bei beiden Modellen für die Suszeptibilität formal dieselben Gleichungen (8) und (9) gelten, liegt das Hauptproblem bei der weiteren Diskussion in einer sinnvollen Abschätzung der Orbitalradien $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ für die verschiedenen Modelle. Diese Radien können dann mit dem aus dem Experiment berechneten Wert verglichen werden. In Abb.15 ist der Verlauf der molaren Suszeptibilität χ_m als Funktion der Überschußkonzentration Cäsium x_{Cs} für die Systeme Cs-CsAu und Cs-CsJ dargestellt. Aus den Steigungen der beiden Ausgleichsgeraden -

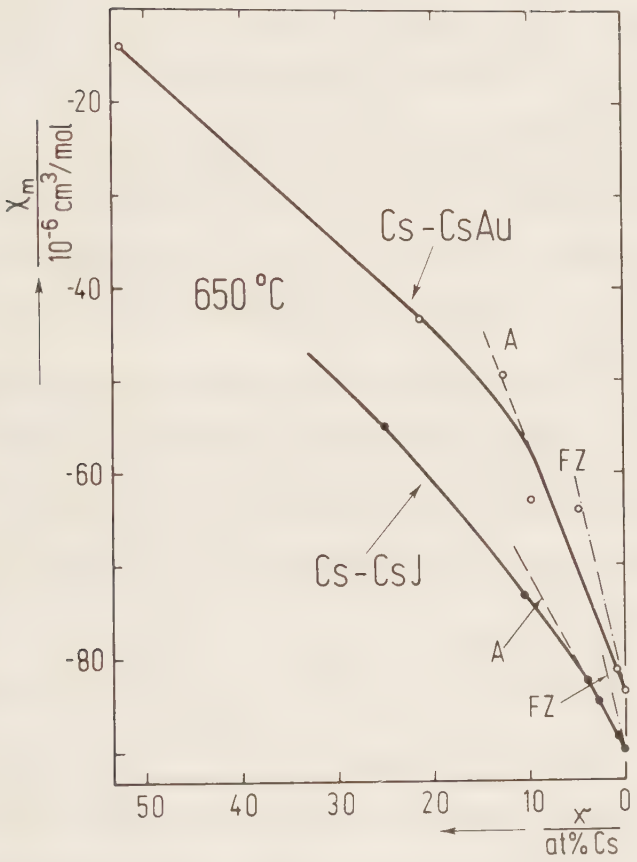

Abb. 15 Molare Suszeptibilität der Systeme Cs-CsAu und Cs-CsJ als Funktion der Überschußkonzentration X_{Cs}

Symbol A in Abb.15 - für die fünf bzw. vier kleinsten χ_{Cs}-Werte läßt sich ein mittlerer Orbitalradius für Cs-CsAu zu etwa 8 Å, für Cs-CsJ zu ca. 9,5 Å berechnen.
Ein viel steilerer $\chi_m(\chi_{Cs})$-Verlauf ergäbe sich unter der Annahme, daß die lokalisierten Zustände mit einem F-Zentren-Modell zu beschreiben sind. Hierbei darf der Orbitalradius näherungsweise dem Anionradius von ca. 2 Å gleichgesetzt werden, womit die Geraden mit der Bezeichnung FZ in Abb.15 erhalten werden.
Um den Orbitalradius für das Polaronen-Modell abzuschätzen, wurde von folgenden Überlegungen ausgegangen. Ein Elektron in einem polaren Gitter polarisiert seine Umgebung und "gräbt" sich so seine Potentialmulde. Für dieses Potential $V_p(r)$ wird allgemein folgende Abstandsabhängigkeit angenommen - siehe z.B. (L35):

$$(10) \qquad V_p(r) = -e^2 / \varepsilon_p \cdot r \quad (r > r_o)$$
$$= -e^2 / \varepsilon_p \cdot r_o \quad (r < r_o) \ ,$$

wobei $\varepsilon_p^{-1} = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_o^{-1}$ einzusetzen ist. ε_∞ bedeutet die Hochfrequenz-DK (typ. Werte für festes CsJ:3,0 ; CsCl:2,6) und ε_o die statische DK (CsJ:5,7 ; CsCl:7,2) - DK-Werte aus (L54). Des weiteren ist in dieser Beschreibung die Bindungsenergie des Polarons gegeben durch:

$$(11) \qquad W_p = 1/2 \ e^2 / \varepsilon_p \cdot r_o \ .$$

Nach Mott und Davis (L35) sollte diese Energie etwa 0,5 bis 1 eV betragen. Ein solcher Wert steht auch im Einklang mit

dem Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit des flüssigen CsAu. Ihr kleiner Absolutwert und die schwache Konzentrationsabhängigkeit von σ im nichtmetallischen Bereich stehen nicht im Widerspruch zu einer Aktivierungsenergie für den Ladungstransport von $E_A \gtrsim 0{,}5$ eV. Andererseits ist die maximale Potentialtopf-Tiefe des Polarons durch den Bandabstand gegeben, der beim flüssigen CsAu zu ca. 1,3 eV aus optischen Messungen bestimmt wurde (L50). Wenn man nun aufgrund dieser Betrachtungen die Bindungsenergie zu ca. 0,5 eV annimmt, so kann mit Gl. 11 ein r_o von ca. 4 Å berechnet werden, wenn eine effektive DK von ca. 4 eingesetzt wird. Dieser r_o- Wert entspricht jedoch nicht dem Radius des Maximums der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des lokalisierten Elektrons. Wie quantenmechanische Rechnungen von Tibbs (L55) für Polaronen in NaCl zeigen, kann dieser Orbitalradius $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ deutlich größer als r_o sein, so daß die aus der Suszeptibilität berechneten Werte von 8 Å bzw. 9,5 Å in dieser qualitativen Beschreibung nicht unvernünftig erscheinen.
Will man den Orbitalradius für das Modell der atomar gebundenen Elektronen des Metallüberschusses abschätzen, so spielt hierbei die statische DK ε_o die entscheidende Rolle. In dieser Modellvorstellung sollte gelten:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \varepsilon_o \cdot a_o \quad , \qquad (12)$$

wobei a_o den Bohrschen Radius bedeutet. Da ε_o weder für flüssiges CsAu noch für CsJ bekannt ist - der Wert für festes CsJ

beträgt 5,6, für AgBr ca. 13 (stark kovalente Bindungsanteile!) -, wird für diese grobe Abschätzung ein ε_o von rund 10 angenommen, womit sich ein $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ von etwa 5 Å ergibt. Diese Betrachtungen führen nun zu folgendem Ergebnis. Der Konzentrationsverlauf der magnetischen Suszeptibilität von null bis 10 at% Cs-Überschuß kann in beiden Systemen nicht durch das F-Zentren-Modell befriedigend wiedergegeben werden. Die aus der Suszeptibilität berechneten $\langle r^2 \rangle^{1/2}$-Werte von ca. 8 Å für Cs-CsAu und 9,5 Å für Cs-CsJ sind von der Größe her sowohl mit dem Bild eines Polarons als auch mit der Beschreibung durch atomare Zentren verträglich. Jedoch muß man für atomar gelöste Störzentren bei einer DK der Flüssigkeit von ca. 10 eine sehr geringe Bindungsenergie des Valenzelektrons von o,1 eV annehmen. Für ein Polaron ist die für den Transport notwendige Aktivierungsenergie des Elektrons durch die Potentialtopf-Tiefe gegeben. Diese Energie kann in den untersuchten Systemen durchaus $\gtrsim$ 0,5 eV sein. Somit wäre die Beschreibung im Polaronenbild auch im Einklang mit den Leitfähigkeitsmessungen.

6.3 Nichtmetall - Metall - Übergang im flüssigen Cs-Au

Der Übergang von den bisher besprochenen nichtmetallischen Zuständen zu solchen mit metallischem Verhalten läßt sich durch folgende Überlegung anschaulich beschreiben. Bei sehr geringer Dotierung des CsAu bzw. CsJ mit Cäsiumatomen ist deren mittlerer Abstand so groß, daß die Wechselwirkung der lo-

kalisierten Elektronenzustände des Cs-Überschusses klein sein müßte. Bei beiden Modellen, die im vorigen Abschnitt diskutiert wurden, kann sich eine weitere Cs-Zugabe in einer Vergrößerung des Orbitalradius $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ auswirken. Beim Polaronen-Modell ist es möglich, daß durch das konzentrationsbedingte Zusammenrücken der Potentialtöpfe deren Tiefe geringer wird, was das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des lokalisierten Elektrons zu größeren Radien verschiebt und schließlich zur Delokalisation führen kann. In dem anderen Modell, in dem der Cs-Überschuß als atomar im Salz gelöst betrachtet wird, kann die Metallzugabe zu einer Vergrößerung der DK führen, was ebenfalls den Bahnradius des Valenzelektrons aufweiten würde. Für beide Modelle sollte die Gültigkeitsgrenze spätestens dann erreicht sein, wenn eine merkliche Überlappung der Orbitale einsetzt. Die daraus resultierende Wechselwirkung kann zur Delokalisation der Elektronenzustände und damit zu einer Abnahme des Paramagnetismus der Überschußelektronen führen. In der Suszeptibilität ist dies durch ein deutliches Abflachen des $\chi_m(x_{Cs})$-Verlaufes angedeutet. Wegen der Streuung der Meßpunkte beim System Cs-CsAu (verschiedene Meßreihen!) kann hier die Konzentration nur ungefähr zu ca. 10 at% Cs angegeben werden, bei der die Steigung im $\chi_m(x_{Cs})$-Verlauf deutlich abnimmt (siehe Abb. 15). Für Cs-CsJ wird ein Abflachen der Steigung bei einer Überschußkonzentration von ca. 4 at% Cs gefunden. Wenn man die mittleren interatomaren Abstände der überschüssigen Cs-Atome

aus den Dichten (L56,L57) berechnet, so ist bemerkenswert, daß diese Abstände bei 10 bzw. 4 at% Cs auf etwa 1 bis 2 Å mit den doppelten Orbitalradien $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ übereinstimmen, die aus den χ-Messungen berechnet wurden. Offensichtlich geht der Nichtmetall-Metall-Übergang mit einer starken Zunahme in der Wechselwirkung der Elektronen des Überschußmetalls einher. Im Falle des Systems Cs-CsAu führt dies bei ca. 15 at% Überschuß an Cs zu einem steilen Anstieg in der Leitfähigkeit zu metallischen Werten hin.

Neben dieser qualitativen Betrachtung des Übergangs vom nichtmetallischen zum metallischen Verhalten der elektronischen Zustände wurde für das Übergangsgebiet - σ zwischen 10^2 und 10^3 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ (siehe Kap. 6.1) - versucht, die elektrische Leitfähigkeit σ mit der magnetischen Suszeptibilität χ des Systems Cs-Au zu korrelieren. Wie in Abschnitt 6.1 erwähnt, sollte nach dem Pseudogap-Modell von Mott in diesem diffusiven Transportgebiet die Zustandsdichte bei der Fermienergie $N(E_F)$ die bestimmende Größe für die Änderung von σ sein:

$$\sigma = A \cdot \{N(E_F)\}^2 \quad , \tag{13}$$

wobei A bei Konzentrationsänderungen nur näherungsweise als konstant angenommen werden darf (siehe weiter unten).

Auf der anderen Seite läßt sich χ_m im diffusiven Transportgebiet aufspalten in einen diamagnetischen Anteil χ_{dia} - herrührend von den atomar gebundenen Elektronen - und in einen Beitrag der Leitungselektronen, der nach Pauli-Landau linear von $N(E_F)$ abhängt:

(14) $$\chi_m = \chi_{dia} + \mu_B^2 (\alpha - \beta) N(E_F) \quad .$$

Für das Modell der freien Elektronen gilt $\alpha = 1$ und $\beta = 1/3$; μ_B ist das Bohrsche Magneton.

Unter der Annahme, daß im flüssigen Cs-Au schon im metallischen Konzentrationsbereich der Ladungsübertritt vom Cs zum Au unter Bildung von Au^--Ionen stattfindet, setzt sich χ_{dia} aus den Ionenwerten entsprechend den Mengenanteilen zusammen:

(15) $$\chi_{dia} = x_{Cs} \cdot \chi_{Cs^+} + (1-x_{Cs}) \cdot \chi_{Au^-}$$

Diese Annahme des Ladungsübertritts schon bei kleinen Au-Konzentrationen wird auch durch die Ergebnisse von Neutronenbeugungs-Experimenten gestützt (L58). In diesen Messungen wird der Peak in der radialen Verteilungsfunktion, der dem Cs^+-Au^--Abstand der 1:1-Verbindung zuzuordnen ist, schon bei 20 at%Au beobachtet. Durch Einsetzen von Gl. 13 und 15 in Gl. 14 erhält man folgenden Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität χ_m pro Grammatom und σ:

(16) $$\chi_m - x_{Cs} (\chi_{Cs^+} - \chi_{Au^-}) = \chi_{Au^-} + \mu_B^2 \frac{(\alpha - \beta)}{A^{1/2}} \sigma^{1/2}$$

In Abb. 16 wurde die linke Seite dieser Gleichung gegen die entsprechenden $\sigma^{1/2}$ - Werte für T = 650°C aufgetragen; die σ - Werte wurden der Literatur entnommen (L40). Dabei wird tatsächlich ein linearer Zusammenhang gefunden, der nach dem Pseudogap-Modell zu erwarten war. Die Extrapolation auf $\sigma^{1/2} = 0$ ergibt $-36 \cdot 10^{-6} cm^3/mol$. Nach Gl. 16 sollte jedoch der Wert für χ_{Au^-} erhalten werden, der im Abschnitt 6.2 zu $-48 \cdot 10^{-6} cm^3/mol$ aus der Suszeptibilität der 1:1-Verbindung

berechnet wurde. Eine qualitative Erklärung für diese Diskrepanz ist wohl in einem konzentrationsabhängigen Fehler in der Steigung der Geradengleichung 16 zu suchen, da die Größe A (in Gl. 13 bzw. 16) von folgenden Parametern abhängt (L5):

(17) $$A = \frac{2 \cdot e^2 \cdot \pi}{3 \cdot \hbar} \cdot a^5 \cdot Z \cdot I^2 \quad ,$$

wobei a den mittleren Abstand nächster Nachbarn, Z die Koor-

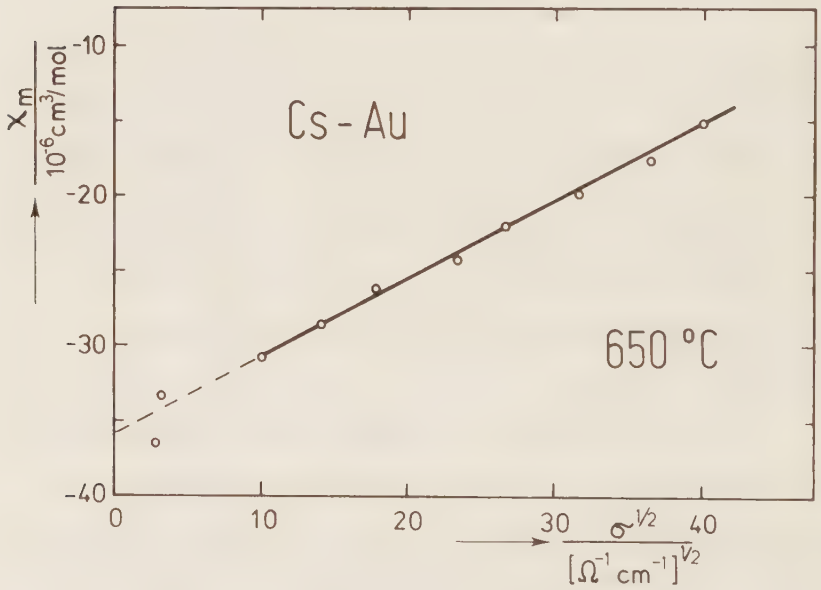

Abb. 16 Nach Gl.16 korrigierte Suszeptibilität des Systems Cs-Au als Funktion von $\sigma^{1/2}$ im Übergangsgebiet Metall - Nichtmetall

dinationszahl und I das Überlappungsintegral zwischen benachbarten Zentren bedeuten. In einem System wie Cs-Au, bei dem sehr starke Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten beobachtet werden, ist es nicht vorstellbar, daß über einen größeren Konzentrationsbereich die drei Größen a, Z und I unverändert bleiben sollten. Auch die Kompensation von gegenläufigen Veränderungen dieser drei Parameter ist äußerst unwahrscheinlich. Eine weitere Fehlerquelle in der Steigung der Gl. 16 ist durch eine mögliche Konzentrationsabhängigkeit von α und β gegeben, da diese Parameter stark von der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und der mikroskopischen Struktur abhängen. Gerade diese beiden Größen sollten im Übergangsgebiet Metall-Nichtmetall stark variieren. Aufgrund dieser Überlegungen scheint es nicht sehr sinnvoll, quantitative Aussagen über die Steigung und über den Achsenabschnitt zu treffen.

6.4 Halbleitendes Verhalten im flüssigen Cs-Sb und Cs-Bi

Im Abschnitt 6.1 wurde auf den Unterschied im Konzentrations- und Temperaturverhalten der gemessenen elektrischen und magnetischen Eigenschaften hingewiesen, der zwischen dem System Cs-Au einerseits und den Systemen Cs-Sb bzw. Cs-Bi andererseits beobachtet wird. Im folgenden soll versucht werden, diese Unterschiede in Beziehung zur chemischen Bindung zu diskutieren.

Bei den Leitfähigkeiten der Cs-Sb- und Cs-Bi-Legierungen wird bei Sb- bzw. Bi-Konzentrationen von mehr als ca. 18 at% ein σ-Wert von $10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$ unterschritten, der nach Mott als untere Grenze des metallischen Leitfähigkeitsgebiets angenommen wird. Die Abb.17 vergleicht die Konzentrationsabhängigkeit von σ für Cs-Sb und Cs-Bi. Dabei zeigt sich, daß die Leitfähigkeiten des Systems Cs-Bi im gesamten nichtmetallischen Bereich ($\sigma \lesssim 10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$) deutlich höher liegen als beim System Cs-Sb. Diese Beobachtung ist nicht überraschend, da von der Chemie her für Wismut der höhere metallische Charakter erwartet wird. Die Temperaturabhängigkeiten von σ sind mit Ausnahme der $Cs_{0,5}Bi_{0,5}$-Legierung positiv im gesamten nichtmetallischen Konzentrationsbereich und werden in Abb.18 gezeigt.

Für die Verbindungszusammensetzung Cs_3Sb wurden in verschiedenen Messungen stark voneinander differierende σ-Werte beobachtet (siehe unter 5.2.1). Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz ist die, daß der Metall-Nichtmetall-Übergang in diesem System in einem sehr engen Konzentrationsbereich stattfindet. Ein solches Verhalten wird bei Systemen mit überwiegend kovalenter Bindung gefunden, wo eine geringe Dotierung zu hoher Störbandleitung führt. Ein Beispiel hierfür ist Silizium, dotiert mit Phosphor (L59). Dort werden für eine Dotierungskonzentration von ca. $10^{19}cm^{-3}$ bereits metallische Leitfähigkeiten beobachtet. Auf das System Cs-Sb übertragen entspricht dieser Überschußkonzentration eine Abweichung von

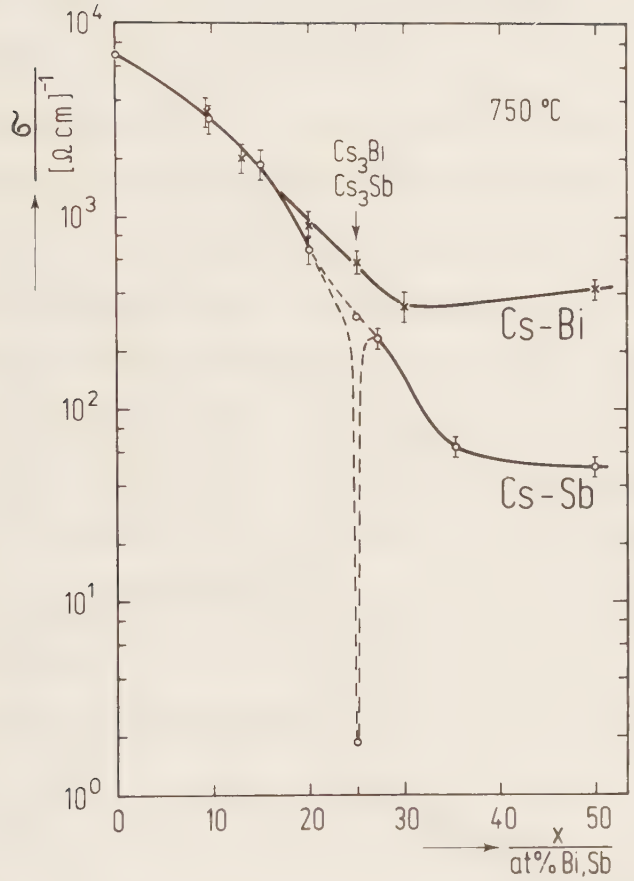

Abb. 17 Elektrische Leitfähigkeiten der Systeme Cs-Sb und Cs-Bi als Funktion der Konzentration x_{Sb} bzw. x_{Bi}

der 3:1-Stöchiometrie um ca. 0,1 at% Sb bzw. Cs. Mit dem in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Verfahren der Legierungsherstellung beträgt der mögliche Konzentrationsfehler ca. 0,1 bis 0,2 at%,so daß bei der Messung der kleinen Leitfähigkeit von ca. 2 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ die Stöchiometrie zufällig exakt vorlag. Andererseits kann auch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß diese kleinen σ-Werte auf einer Fehlmessung beruhen. Wenn z. B. die Meßkapillare durch eine Gasblase nicht vollständig mit der flüssigen Legierung gefüllt wäre, würde dadurch ein zu großer Widerstand der Legierung vorgetäuscht. Eine endgültige Entscheidung kann deshalb in diesem Punkt nicht getroffen werden.

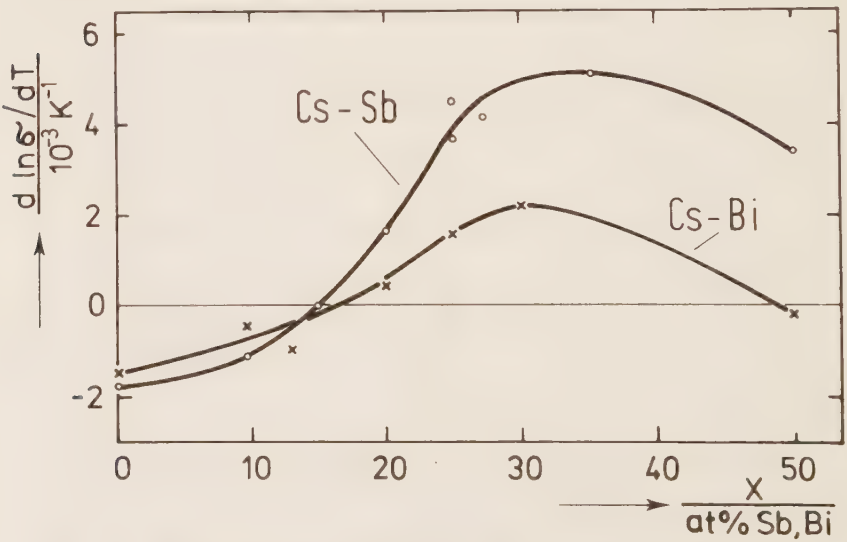

Abb. 18 Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten der Systeme Cs-Sb bei 750°C und Cs-Bi bei 650°C

Ausgehend von dem oben diskutierten steilen Übergang Nichtmetall-Metall bei 25 at% Sb kann das Verhalten der absoluten Thermokraft S - siehe Abb.14 - qualitativ durch einen n-p-Übergang beim Wechsel von Überschuß Cs zu Überschuß Sb beschrieben werden. Überwiegend kovalent gebundene flüssige Halbleiter, wie z. B. Tl_2Te (L41) und PbTe (L43), zeigen das gleiche charakteristische Verhalten der Thermokraft. Der Nulldurchgang als Funktion der Konzentration hängt jedoch stark von der Lage von E_F im Pseudogap und den Beweglichkeiten der Elektronen bzw. Löcher ab - siehe z. B. (L43). Ein Vergleich der absoluten Thermokräfte der beiden Systeme bei der 1:1-Zusammensetzung zeigt wieder den höheren metallischen Charakter des Bi, ähnlich wie es bei den Leitfähigkeiten beobachtet wird. Während für $Cs_{0,5}Sb_{0,5}$ stark temperaturabhängige typisch nichtmetallische Werte von über $+70 \mu VK^{-1}$ gefunden werden, ist die Thermokraft des $Cs_{0,5}Bi_{0,5}$ nahezu null und nur schwach temperaturabhängig. Sehr hohe Absolutwerte von S in der Größenordnung einiger mVK^{-1} findet man dagegen in überwiegend ionischen Systemen.

Insgesamt legt dieses Verhalten der elektrischen Transportgrößen σ und S die Vermutung nahe, daß die Bindung in den flüssigen nichtmetallischen Cs-Sb-und Cs-Bi-Legierungen eher kovalent als ionisch sein sollte. Ein weiterer Hinweis hierfür kann aus den χ-Messungen erhalten werden. Beide Systeme zeigen deutliche Minima in der Suszeptibilität bei den 3:1-Zusammensetzungen (siehe Abb. 7 und 9). Die Suszeptibilität

pro Grammatom beträgt etwas oberhalb der Schmelzpunkte $-20{,}9 \cdot 10^{-6} cm^3/g\text{-atom}$ für Cs_3Sb und $-20{,}4 \cdot 10^{-6} cm^3/g\text{-atom}$ für Cs_3Bi. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit von χ in der Umgebung dieser Konzentrationen und der vergleichsweise kleinen absoluten Werte von χ muß davon ausgegangen werden, daß dem atomaren Diamagnetismus ein hoher paramagnetischer Beitrag überlagert ist, der von thermisch aktivierten Ladungsträgern und, bei geringen Abweichungen von der exakten Stöchiometrie, von Störzentren herrühren kann. Der Temperaturkoeffizient $d\chi/dT$ von Cs_3Sb beträgt $+5{,}2 \cdot 10^{-8} cm^3/g\text{-atom} \cdot K$ und für Cs_3Bi etwa $+4 \cdot 10^{-8} cm^3/g\text{-atom} \cdot K$. Diese Werte sind vergleichbar mit dem Wert von $+5{,}75 \cdot 10^{-8} cm^3/g\text{-atom} \cdot K$, der in der Literatur für Ga_2Te_3 angegeben wird (L45). Bei diesem System wird eine überwiegend kovalente Bindung mit entsprechend kleiner Aktivierungsenergie der Ladungsträger angenommen. Eine solch starke Temperaturabhängigkeit ist keinesfalls in einem ionischen Bild zu erklären. Die Abschätzung der Suszeptibilität für rein ionisch gebundenes Cs_3Sb bzw. Cs_3Bi ergibt Werte von -45 bzw. $-52 \cdot 10^{-6} cm^3/g\text{-atom}$, wenn man den Literaturwert für Cs^+ ($-36 \cdot 10^{-6} cm^3/mol$) einsetzt und die Suszeptibilitäten für Sb^{3-} und Bi^{3-} aus der Extrapolation der Werte für die entsprechenden isoelektronischen Ionen (L48) ermittelt. Diese für eine ionische Bindung abgeschätzten χ-Werte sind keinesfalls mit den experimentell gemessenen Suszeptibilitäten in Einklang zu bringen, weder mit den Werten im Flüssigen noch mit denjenigen bei Raumtemperatur: $\chi_{Cs_3Sb}(RT) = -33 \cdot 10^{-6} cm^3/g\text{-atom}$, $\chi_{Cs_3Bi}(RT) = -35 \cdot 10^{-6} cm^3/g\text{-atom}$.

Auf der anderen Seite wurde versucht, χ für kovalente Bindungsverhältnisse in festem Cs_3Sb und Cs_3Bi abzuschätzen. Hierzu wird aufgrund der relativ großen Gapenergie von ca. 1,6 eV für Cs_3Sb bei Raumtemperatur (L10) der Ladungsträgeranteil χ_e an χ vernachlässigt, so daß die gesamte Suszeptibilität nur noch aus der atomaren Suszeptibilität χ_a besteht:

(18) $\chi = \chi_a = \chi_{core} + \chi_{val} + \chi_{vV}$ ($\chi_e \approx 0$) ,

wobei χ_a sich zusammensetzt aus dem diamagnetischen Beitrag der abgeschlossenen inneren Schalen χ_{core}, dem diamagnetischen Term der lokalisierten Valenzelektronen χ_{val} und einem paramagnetischen Beitrag χ_{vV}, der herrührt von virtuellen magnetischen Dipolübergängen zwischen besetzten und leeren Energieniveaus. Dieser van Vlecksche Paramagnetismus ist nur dann null, wenn eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung der Valenzelektronen vorliegt, was näherungsweise bei ionischen Systemen angenommen werden darf. Für den Fall von tetraedrisch gebundenen kovalenten Halbleitern wie z.B. Si oder GaAs haben Hudgens et al (L60) abgeschätzt, daß χ_{vV} so groß werden kann, daß dadurch der Diamagnetismus der Valenzelektronen kompensiert wird. Da im festen Cs_3Sb ebenfalls eine sp^3-Hybridisierung der Bindung vorliegen sollte (L61), wird hier in grober Näherung $\chi_{val} \approx \chi_{vV}$ gesetzt, womit sich die Suszeptibilität nach Gl. 18 aus den tabellierten χ_{core} - Werten der Cs^+, Sb^{3+} und Bi^{3+} -Ionen zu $-31{,}2 \cdot 10^{-6} cm^3$/g-atom für Cs_3Sb und $-33{,}2 \cdot 10^{-6} cm^3$/g-atom für Cs_3Bi ergibt. Diese Werte

stimmen auffallend gut mit den gemessenen Suszeptibilitäten bei Raumtemperatur überein.

Um auch für die Flüssigkeit eine Abschätzung für χ_a zu erhalten, wurde die Abtrennung des Ladungsträgeranteils χ_e von der Gesamtsuszeptibilität versucht. Unter der Annahme, daß der Ladungstransport in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzungen Cs_3Sb und Cs_3Bi diffusiv ist, sollte zwischen χ und $\sigma^{1/2}$ ein linearer Zusammenhang bestehen, wie im Abschnitt 6.3 genauer besprochen wurde. Solch eine Auftragung wurde für beide Systeme bei der 3:1-Zusammensetzung gemacht, wobei tatsächlich diese lineare Abhängigkeit zwischen χ und $\sigma^{1/2}$ gefunden wurde. Da sich jedoch die temperaturbedingten Änderungen dieser beiden Meßgrößen nur über einen relativ kleinen Bereich erstrecken, ist es zu unsicher, mit einer Extrapolation auf $\sigma^{1/2}=0$ den Achsenabschnitt χ_a zu ermitteln.

Ausgehend von den sehr kleinen σ-Werten der Cs_3Sb-Legierung ist eine andere Möglichkeit der Abschätzung von χ_a gegeben. Sowohl diese σ-Werte als auch χ zeigen im gesamten untersuchten Temperaturbereich in der Flüssigkeit eine T^{-1} - Abhängigkeit. Die daraus ermittelte Aktivierungsenergie für σ beträgt o,4 eV. Wenn für die Leitfähigkeit und für den Ladungsträgerbeitrag χ_e zur Suszeptibilität der gleiche Aktivierungsmechanismus angenommen werden darf, so sollte sich χ_a aus der Auftragung χ gegen σ als Achsenabschnitt ergeben. Der so ermittelte Wert für flüssiges Cs_3Sb beträgt $\chi_a \approx -28 \cdot 10^{-6} cm^3/g\text{-atom}$.

Insgesamt ergeben all diese Abschätzungen Werte für die atomare Suszeptibilität, die betragsmäßig deutlich kleiner sind als die χ_a -Werte, die für ionische Bindung abgeschätzt wurden. Zusammen mit dem für die Leitfähigkeit und die Thermokraft gefundenen Verhalten darf also angenommen werden, daß in den flüssigen nichtmetallischen Cs-Sb- und Cs-Bi- Legierungen ein hoher kovalenter Bindungsanteil vorliegt. Beim Vergleich dieser beiden Systeme zeigt sich der höhere Metallcharakter des Wismuts gegenüber dem Antimon besonders in den elektrischen Transportgrößen. Interessant in diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse von Neutronenbeugungs-Messungen an flüssigen Sb-Bi- Legierungen von Steeb et al (L62). Dort wird gezeigt, daß neben einer metallischen Flüssigkeitsstruktur, in der die Atome mit der Koordinationszahl 9 vorliegen, auch eine Tetraederstruktur auftreten kann, in der die Atome in nichtzentrierten Tetraedern mit der Koordinationszahl 3 kovalent gebunden sind. Bei den reinen flüssigen Metallen ist der Anteil dieser Vierer-Cluster im Sb mit ca. 50% deutlich höher als im Bi, in dem nur ca. 20% als kovalente Bi_4-Cluster vorliegen. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit dem in dieser Arbeit gefundenen unterschiedlichen elektrischen Transportverhalten der beiden Systeme Cs-Sb und Cs-Bi im Bereich der 1:1-Zusammensetzung.

6.5 Beschreibung des metallischen Bereichs im Modell Pseudobinärer Legierungen

Die bisherige Interpretation der elektrischen und magnetischen Größen der untersuchten Legierungssysteme hat ergeben, daß für das Auftreten nichtmetallischer Zustände im Cs-Au bzw. Cs-Sb und Cs-Bi ein Wechsel zu unterschiedlichen Bindungen verantwortlich ist. Dieses Verhalten ist zu berücksichtigen, wenn man den metallischen Bereich dieser Systeme im Rahmen des Modells Pseudobinärer Legierungen diskutieren will. Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, daß auch schon in der metallischen Flüssigkeit Verbindungsbildung eintreten kann, wodurch die Anzahl der freien Elektronen reduziert wird. Berechnungen nach diesem Konzept sind dann besonders einfach durchzuführen, wenn angenommen werden darf, daß die Bindungselektronen energetisch sehr tief bezüglich der Fermienergie liegen, so daß nur die Valenzelektronen der überschüssigen Metallatome im Leitungsband sein können. Diese Leitungselektronen können bei genügend hoher Leitfähigkeit der Pseudobinären Legierung ($\sigma \gtrsim 10^3\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$) im Modell der fast freien Elektronen (NFE) beschrieben werden. Während in den metallischen Cs-Au-Legierungen die beim Au^- lokalisierten Leitungselektronen tief unterhalb des Ferminiveaus liegen sollten, darf dies für die Cs-Sb- und Cs-Bi-Legierungen nicht angenommen werden, da die Bindungsenergien in diesen Systemen im nichtmetallischen Bereich vergleichsweise klein sein dürften.

Daraus resultiert für die Systeme Cs-Sb und Cs-Bi bei höheren Temperaturen eventuell eine Verteilung der Energiezustände der Bindungselektronen nahe dem Leitungsband. Würde man die Bildungswärmen und die Paarpotentiale kennen, so ließe sich im Prinzip diese Verteilung auch für Systeme mit kleiner Energielücke berechnen (vergl. hierzu Ratti und Bhatia (L63)). Da jedoch diese thermodynamischen Größen für flüssiges Cs-Sb bzw. Cs-Bi nicht bekannt sind, kann im folgenden lediglich das System Cs-Au im metallischen Bereich quantitativ im Modell der Pseudobinären Legierungen diskutiert werden. Zunächst soll dieses Konzept auf die Leitfähigkeit angewandt werden. Wie in Abschnitt 6.1 bereits erwähnt wurde, sollte nach Mott die untere Grenze des metallischen Leitfähigkeitsbereichs von ca. $10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$ dann erreicht sein, wenn die mittlere freie Weglänge Λ der Elektronen und der mittlere interatomare Abstand a vergleichbar groß sind. Dazu wird Λ aus den experimentellen σ-Werten (L40) nach dem NFE-Modell berechnet, wobei für σ gilt (siehe z.B. (L64):

$$\sigma = \frac{k_F^2 \cdot e^2 \cdot \Lambda}{3\pi^2 \cdot \hbar} \qquad (19)$$

Der Wellenvektor k_F bei der Fermienergie ist gegeben durch:

$$k_F = \left(3\pi^2 \cdot N(x) \cdot N_A / V_M \right)^{1/3} \quad . \qquad (20)$$

N(x) bedeutet die Anzahl der freien Elektronen pro Legierungsatom und variiert zwischen 1 für reines Cs und null bei der 1:1-Zusammensetzung. N_A bedeutet die Avogadrokonstante, V_M das molare Volumen, das für Cs-Au von Kempf (L57) gemessen

wurde. In Abb. 19 sind die so berechneten Λ-Werte als Funktion der Konzentration x_{Au} dargestellt. Bei ca. 33 at% Au erreicht Λ den Wert des interatomaren Abstandes a von ca. 5 Å, der aus der Dichte berechnet wurde. In sehr guter Übereinstimmung mit dem Mott-Modell beträgt die Leitfähigkeit σ bei dieser Konzentration ca. $1{,}3 \cdot 10^3\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$.

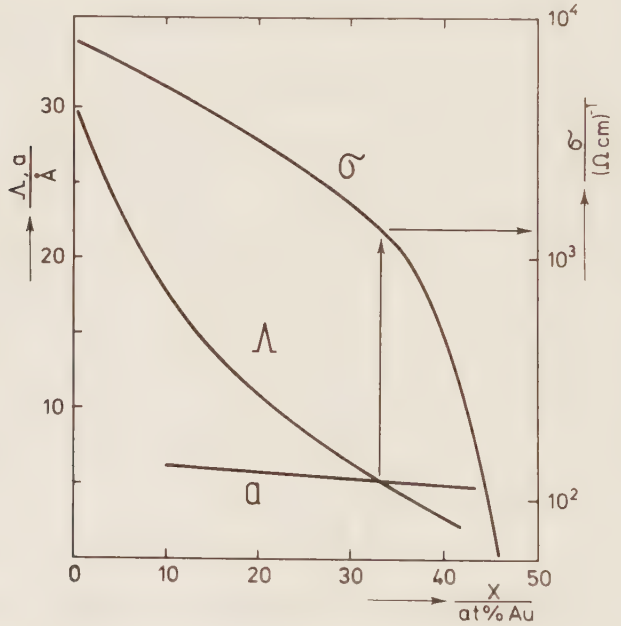

Abb. 19 Mittlere freie Weglänge der Elektronen und mittlerer interatomarer Abstand a als Funktion der Konzentration x_{Au} in flüssigen Cs-Au-Legierungen
Der Vergleich mit der elektrischen Leitfähigkeit (L40) ist auf der rechten Ordinate gegeben.

Nun soll untersucht werden, inwieweit das Modell Pseudobinärer Legierungen auch die Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität χ im metallischen Bereich richtig wiedergibt. Unter der Annahme des vollständigen Ladungsübertritts vom Cs zum Au hin ist χ_m pro Grammatom gegeben durch:

(21) $$\chi_m = x_{Au} \cdot \chi_{Au^-} + (1 - x_{Au}) \cdot \chi_{Cs^+} + \chi_e \quad ,$$

wobei für χ_{Au^-} und χ_{Cs^+} die Werte der 1:1-Zusammensetzung von -48 bzw. $-36 \cdot 10^{-6} cm^3/mol$ (siehe unter 6.2) eingesetzt werden. Der Ladungsträgerbeitrag χ_e, der vom Überschuß metallischen Cäsiums herrührt, wird nach dem freien Elektronenmodell berechnet, wobei die Konstante C an die Suszeptibilität des Cs angepaßt wird:

(22) $$\chi_e = C \cdot (N(x) \cdot V_M^2)^{1/3}$$

Mit Gl.22 und Gl.21 wurde χ als Funktion der Konzentration berechnet und ist durch die Kurve A in Abb.20 dargestellt. Zwei qualitative Erklärungen für die Abweichung dieses berechneten χ-Verlaufs von den experimentell gemessenen Werten können gegeben werden. Einerseits ist es möglich, daß die Größen α und β, die in die Konstante C eingehen - siehe Gl.14 -, über den relativ großen metallischen Konzentrationsbereich variieren, worauf im Abschnitt 6.3 näher eingegangen wurde. Andererseits würde aber auch schon eine betragsmäßige Verringerung eines der Ionenwerte χ_{Au^-} oder χ_{Cs^+} um weniger als 10% zu einer völligen Übereinstimmung von Kurve A mit dem Experiment führen.

Zum Vergleich wurden zwei weitere Kurven B und C in Abb. 20 aufgenommen. Berücksichtigt man allein die starke Abnahme des molaren Volumens, ohne einen Ladungsübertritt vom Cs zum Au hin anzunehmen, so resultiert daraus eine Verringerung des paramagnetischen Ladungsträgerbeitrags χ_e - siehe Gl.22 -, wobei jetzt wegen der Einwertigkeit beider Metalle Cs und Au N(x) gleich 1 gesetzt wird über den gesamten Konzentrationsbereich. Die Konstante C in Gl.22 wird dabei

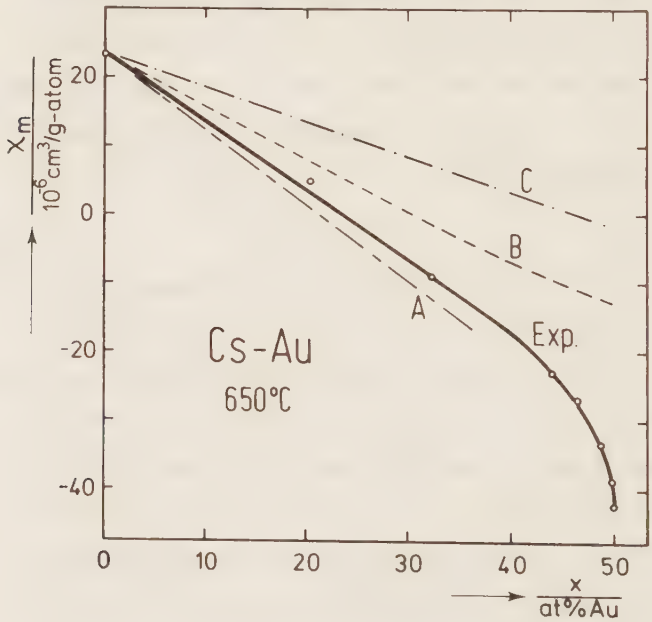

Abb. 20 Vergleich des gemessenen Suszeptibilitätsverlaufs des Systems Cs-Au mit berechneten Kurven A, B und C (siehe Text)

linear mit der Konzentration an die Suszeptibilitäten von Cs und Au angepaßt. Damit wird die Kurve B erhalten. Die Gerade C würde den χ-Verlauf dann beschreiben, wenn keinerlei Wechselwirkung, d.h. ideales Mischungsverhalten vorliegen würde. Der Vergleich der berechneten Kurven A, B und C mit dem experimentellen Suszeptibilitätsverlauf zeigt, daß offensichtlich auch schon im metallischen Bereich des flüssigen Cs-Au-Legierungssystems eine starke Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten Cäsium und Gold besteht. Auch dieses Ergebnis spricht für einen weitgehenden Ladungsübertritt vom Cs zum Au unter Bildung von Au^--Ionen schon bei kleinen Goldkonzentrationen.

LITERATURVERZEICHNIS

L 1 G.Lepoutre, J.P.Lelieur in: Proc.Int.Conf.Metal Ammonia Solutions, Colloque Weyl II, Cornell Univ.1969, Ed. J.J.Lagowski, M.J.Sienko

L 2 M.Blander;Molten Salt Chemistry,Wiley,New York 1964

L 3 G.Mamantov; Molten Salts,Dekker,New York 1969

L 4 V.M.Glazov,S.N.Chizhevskaya,N.N.Glagoleva;Liquid Semiconductors,Plenum Press,New York 1969

L 5 M.Cutler; Liquid Semikonductors,Academic Press,New York1977

L 6 P.R.Ilschner,C.N.Wagner;Acta Metall.6(1953)712

L 7 H.Hoshino,R.W.Schmutzler,F.Hensel;Phys.Lett.51A(1975) 7

L 8 C.P.Flynn,J.A.Rigert;Phys.Rev.B 7(1973) 3656

L 9 R.P.Elliot;Constitution of Binary Alloys;First Suppl. McGraw Hill Book Comp.1965

L10 W.E.Spicer;J.Appl.Phys.31 (1960) 2077

L11 G.Wallis;Ann.Physik (6) 17 (1956) 401

L12 A.Weiss,H.Witte;Magnetochemie,Verlag Chemie Weinheim 1973

L13 G.Steinleitner;Diplomarbeit,Marburg 1974

L14 G.Gnutzmann,F.Dorn,W.Klemm;Z.anorg.allg.Chemie 309(1961)210

L15 U.Sondermann;Diplomarbeit,Marburg 1965

L16 C.J.Kriessmann;Revs.ModernPhys.25 (1953) 122

L17 G.Busch,S.Yuan;Phys.Kondens.Mater.1 (1963) 37

L18 E.W.Collings;Phys.Kondens.Mater.3 (1965) 335

L19 H.J.Güntherodt,H.A.Meier;Phys.Kondens.Mater.16 (1973) 25

L20 G.W.Brindley,F.E.Hoare;Proc.Roy.Soc.London(A)152(1935) 342

L21 Landolt Börnstein;6.Auflage,IV.Band,2.Teil

L22 G.Busch,H.J.Güntherodt;Phys.Kondens.Mater.6 (1967) 325

L23 H.P.Pfeifer;Diplomarbeit,Karlsruhe 1973

L24 A.S.Marwaha,N.E.Cusack;Phys.Rev.Lett.22 (1966) 556

L25 J.E.Enderby et al;Phys.Lett.A 28 (1968) 144

L26 N.Cusack,P.Kendall;Prog.Phys.Soc.72 (1968) 898

L27 O.Kubaschevski;Metallurgical Thermochemistry,Fourth Ed., Pergamon Press,Oxford 1967

L28 Landolt Börnstein;6.Auflage,VI.Band

L29 E.Zintl;Z.angew.Chem.52 (1939) 1

L30 F.Hensel;Can.J.Chem.55 (1977) 2225

L31 N.F.Mott;Phil.Mag.19 (1969) 835

L32 N.F.Mott;Phil.Mag.24 (1971) 1

L33 H.P.Pfeifer;Dissertation,Marburg 1977

L34 R.Block et al;Ber.Bunsenges.Phys.Chem.80 (1976) 718

L35 N.F.Mott,E.A.Davis;Electronic Processes in Noncrystalline Materials,Clarendon Press,Oxford 1971

L36 J.E.Enderby,C.J.Simmons;Phil.Mag.20 (1969) 125

L37 J.E.Enderby,E.W.Collings;J.Non-Cryst.Sol.4 (1970) 161

L38 M.H.Cohen,J.Jortner;Proceedings of the Fifth International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors Taylor & Francis,London 1974

L39 S.Kirkpatrick;Phys.Rev.Lett.45 (1973) 574

L40 R.W.Schmutzler,H.Hoshino,R.Fischer,F.Hensel;Ber.Bunsenges. Phys.Chem.80 (1976) 107

L41 M.Cutler;Phil.Mag.24 (1971) 381

L42 E.A.Dancy,R.L.Pastorek,G.J.Derge;Trans.Metall.Soc.AIME 233 (1965) 1645

L43 J.C.Valiant,T.E.Faber;Phil.Mag.29 (1974) 571

L44 J.A.Gardner,M.Cutler;Phys.Rev.B 14 (1976) 4488

L45 M.Fischer; Doktorarbeit, ETH Zürich 1977

L46 M.Bettman; J.Chem.Phys.44 (1966) 3254

L47 W.Klemm; Z.anorg.allg.Chem.246 (1941) 347

L48 P.W.Selwood; Magnetochemistry, Wiley, New York 1964

L49 K.D.Krüger,R.W.Schmutzler; Ber.Bunsenges.Phys.Chem.80(1976)816

L50 P.Münster; Diplomarbeit, Marburg 1977

L51 O.Uemura,S.Ikeda; J.Japan Inst.Metals 14 (1973) 351

L52 J.Katz,S.A.Rice; JACS 94 (1972) 4824

L53 N.H.Nachtrieb; J.Phys.Chem.66 (1962) 1163

L54 N.F.Mott,R.W.Gurney; Electronic Processes in Ionic Crystals University Press, Oxford 1948

L55 S.R.Tibbs; Trans.Faraday Soc.35 (1941) 1471

L56 F.E.E.Germann,C.F.Metz; J.Phys.Chem.35 (1931) 1944

L57 A.Kempf; Diplomarbeit, Marburg 1977

L58 W.Freyland; private Mitteilungen 1978

L59 M.Alexander,D.F.Holcomb; Rev.Mod.Phys.40 (1968) 815

L60 S.Hudgens,M.Kastner,H.Fritsche; Phys.Rev.Lett.33 (1974)1552

L61 J.P.Suchet; Chemical Physics of Semiconductors, D.van Nostrand Comp.,London 1965

L62 P.Lamperter,S.Steeb,W.Knoll; Z.Naturforsch.31a (1976) 90

L63 V.K.Ratti,A.B.Bhatia; J.Phys.F:Metal Phys.5 (1974) 893

L64 C.Kittel; Einführung in die Festkörperphysik,Oldenburg 1973

VERZEICHNIS DER LIEFERFIRMEN

F 1 Cahn Instruments, Paramount, California, USA

F 2 Bruker Physik AG, Karlsruhe

F 3 Eurotherm-Regler mbH, Düsseldorf

F 4 Climax - Molybdenum Comp., Detroit, USA

F 5 Degussa, Frankfurt/M.

F 6 Messer Griesheim GmbH, Frankfurt/M.

F 7 Serva International GmbH, Heidelberg

F 8 E.Merck, Darmstadt

F 9 Yokogawa, Hamburg

F 10 Knick Meßgeräte, W.-Berlin

F 11 W.C.Heraeus, Hanau

Herrn Prof. Dr. F. Hensel danke ich für die Themenstellung sowie für wertvolle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Dozent Dr. W. Freyland schulde ich großen Dank für zahlreiche Ratschläge und viele Diskussionen, die die Bearbeitung dieses Themas erleichterten.

Bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich mich für interessante Anregungen bedanken. Besonders Frau C. Karaschinski sei an dieser Stelle für ihre Hilfe bei verschiedenen Messungen gedankt.

Allen Mitgliedern der Werkstätten, insbesondere Herrn H. Schüßler, möchte ich herzlich danken für die Sorgfalt beim Bau der Meßzellen sowie für viele praktische Ratschläge.

Schließlich sei allen Institutsangehörigen gedankt, die auf vielerlei Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

L E B E N S L A U F

Günther Steinleitner

31.3.1947	geboren in Immenstadt/Allgäu als Sohn des Verw.-Obersekr. Josef Steinleitner und seiner Ehefrau Anna, geb. Seuling
1953 - 1959	Besuch der Volksschule in Waltenhofen/Kempten
1959 - 1963	Realschule Immenstadt - Mittlere Reife
1963 - 1967	Lehre als Chemie-Laborant
1967 - 1969	Bundeswehr
Apr. 1969 - Febr. 1972	Ingenieur-Studium an der Staatl.Ing.-Schule in Mannheim; Fachrichtung Chemische Technik- Abschluß: Ing.(grad.)
Apr. 1972 - Dez. 1973	Aufbaustudium in Chemie an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn
Dez. 1973	Diplom - Hauptprüfung
1974	Diplomarbeit bei Prof.Dr.F.Hensel im Fachbereich Physikal.Chemie der Univ. Marburg
Jan. 1975	Beginn der Doktorarbeit in demselben Institut